

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

CÁLCULO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS NO CONTEXTO DO MODELO DE
APROXIMAÇÃO DE PARES.

por

Maria Oliveira Santos Xavier

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristóvão - Sergipe - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

CÁLCULO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS NO CONTEXTO DO MODELO DE
APROXIMAÇÃO DE PARES.

Maria Oliveira Santos Xavier

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe para a obtenção do título
de Doutora em Física. Área de concentração:
Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Edison Jesús Ramírez
Plaza

SÃO CRISTÓVÃO

2017

Termo de Aprovação

Maria Oliveira Santos Xavier

TESE DE DOUTORADO

CÁLCULO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
MAGNETOCALÓRICAS NO CONTEXTO DO MODELO DE
APROXIMAÇÃO DE PARES.

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Física, pelo Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. João Antônio Plascak

Prof. Dr. Milan Lalic

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar

Prof. Dr. Vinicius Da Silva Ramos de Sousa

São Cristóvão, 30 de Novembro de 2017

“Qualquer inexperiente põe fé em cada palavra, mas o argucioso considera os seus passos” (Provérbios 14:15)

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela força e pelas graças a mim conferidas durante toda a minha vida.

Ao Prof. Dr. Edison Jesús Ramírez Plaza, meu orientador, por exercer com profissionalismo e humanidade a carreira de Professor. Sinto-me lisonjeada por ter me aceito como orientanda e me encorajado a seguir em frente, quando nem eu mesma acreditava que poderia. Serei eternamente grata! Será sempre uma inspiração e um exemplo para mim.

Em especial, ao meu esposo Ricardo Henrique, por não poupar esforços para me auxiliar nessa longa e difícil jornada, por ter sido meu sustentáculo, por acreditar e insistir que as coisas são possíveis. Amo-te. Sou infinitamente grata por toda a paciência, amor e por compreender tão bem as minhas escolhas.

Aos meus amados pais, José Valmir e Maria Do Carmo. Palavras nunca serão suficientes para agradecer o que vocês fizeram e fazem por mim. Obrigada pelo esforço sobre-humano para possibilitar meus estudos, pela forma com a qual conduziram minha educação, pelos valores que me passaram, por toda a dedicação, pelas vezes que deixaram seus sonhos para seguir o meu, pelas ajudas diárias nos momentos mais difíceis e, principalmente, por sempre estarem comigo. Amo muito vocês.

Às minhas irmãs, Cláudia, Mônica, Renata e Fernanda. Sou imensamente grata ao Senhor por vocês existirem. Em especial, a Cláudia, minha Dainha, por cuidar de mim como uma filha, se fazendo presente nos momentos em que mais precisei.

Os meus amados sobrinhos, Evylen, Nathália, Arthur e Diana por alegrarem minha vida.

À minha sogra Maria Eucaristia por cuidar de mim com tanto amor.

Aos meus parentes e amigos. Em especial: Júnior, Juci, Caique, Aline Geovânia, Andrea, Georgia Monique, Helder, Íbera, Rose, José Carlos, Cosme e Aline por entenderem tão bem a minha ausência e por emanarem tantas energias positivas. Vocês são a família que escolhi para mim.

Aos meus colegas da UFS. Em especial aos integrantes da “eterna sala 07 ”, ao meu companheiro de pesquisa José Almeida, por todas as ajudas prestadas, e a Erika, por todas as palavras de motivação.

Aos meus colegas professores e equipe gestora do Colégio Estadual Barão de Mauá, pelo apoio.

À Universidade Federal de Sergipe, minha segunda casa por quase onze anos.

À secretaria, à coordenação e ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Física da UFS.

À Banca examinadora da tese, composta pelos professores Dr. João Antônio Plascak, Dr. Milan Lalic, Dr. Nelson Salazar e Dr. Vinicius De Sousa pelo comprometimento e tempo dedicado à avaliação desta tese.

Por fim, minha eterna gratidão a todos que acreditaram e me apoiaram em meio aos momentos mais críticos, não permitindo que eu fraquejasse. Muito obrigada.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1 Introdução	1
1.1 Motivação para a pesquisa	1
1.2 Estrutura e organização do trabalho	2
2 Fundamentação Teórica	4
2.1 Aspectos termodinâmicos do efeito magnetocalórico	6
2.1.1 Potencial magnetocalórico isotérmico (ΔS)	8
2.2 Ordem e desordem magnética	9
2.3 Transição de fase magnética e expoentes críticos	11
2.3.1 Relações entre expoentes críticos	13
2.4 Regra das Áreas	14
2.5 Descrição teórica de sistemas magnéticos	15
2.5.1 Anisotropia magnetocristalina	15
2.5.2 Interação de troca e efeito Zeeman	16
2.5.2.1 Supertroca ($LaMnO_3$)	17
2.5.2.2 Dupla troca ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$)	18

2.5.2.3	RKKY (RAl_2)	19
2.5.3	Interação de troca biquadrática	20
2.6	Modelos Magnéticos	21
2.6.1	Teoria de Campo médio	21
2.6.2	Modelo de Heisenberg	22
2.6.2.1	Modelo de Heisenberg: anisotropia uniaxial	23
2.6.3	Modelo de Ising	24
2.6.4	Aproximação de pares de spins (método de Oguchi)	25
2.7	Flutuações	27
2.7.1	Correlação de spin	28
2.8	Susceptibilidade generalizada	29
2.9	Resistividade elétrica devida ao spin	31
3	Estado da arte	33
3.1	Estudos do efeito magnetocalórico	34
3.2	Estudos dos efeitos magnéticos	36
3.3	Estudos de acoplamento magneto-elétrico	37
4	Metodologia de pesquisa	39
4.1	Rotina computacional	39
4.2	Operadores de spin	41
5	Resultados e discussões	46
5.1	Aplicação em sistemas de spins	46
5.1.1	Consideração de primeiros vizinhos. Caso $S_i = S_j = 1$	46
5.1.2	Consideração de até segundos vizinhos. Caso $S_i = S_j = S_k = 1$. . .	63
5.2	Aplicação em sistemas $4f$	71
5.2.1	Aplicação para $GdAl_2$	73

5.2.2	Aplicação para $TmAl_2$	75
5.2.3	Aplicação para $TbAl_2$	79
5.3	Aplicação em sistemas $3d$	84
5.3.1	Aplicação para $LaMnO_3$	85
5.4	Aproximação de pares para spins mistos	93
6	Conclusões e perspectivas	107
6.1	Continuidade da pesquisa	108
	Referências	109

Lista de Figuras

2.1	Esquema da supertroca entre elétrons d intermediados por um orbital p . . .	18
2.2	Ilustração do acoplamento de dupla troca nas manganitas.	19
2.3	Ilustração da interação RKKY.	20
2.4	Exemplo de configuração de mínima energia para o caso ferromagnético (a) e antiferromagnético (b).	22
3.1	Diagrama esquemático dos efeitos térmicos nos multiferróicos. σ, ε : Força elástica-deformação; H, M : Campo magnético- magnetização; E, P Campo elétrico- polarização elétrica.	38
4.1	Rotina computacional utilizada para o cálculo das grandezas termodinâmicas e da resistividade elétrica.	40
5.1	Dependência de $\langle S^z \rangle$ com a temperatura para o ferromagneto de Heisenberg (a) e Ising (b), para $S_i = S_j = 1$ e $J_1 = 0,0862$ meV. As linhas sólidas representam as curvas calculadas neste trabalho e os símbolos representam cálculos reportados por Iwashita e Satou (a), Iwashita e Uryû (b).	51
5.2	Dependência de $\langle S^z \rangle$ com a temperatura para o ferromagneto de Heisenberg, considerando $S_i = S_j = 1$, com interação de troca bilinear, $J_1 = 0,0862$ meV, e biquadrática: $J'_1/J_1 = -1,5$ (a), $J'_1/J_1 = -1,25$ (b), $J'_1/J_1 = -1,0$ (c), $J'_1/J_1 = 0$ (d).	52
5.3	Dependência de $\langle S^z \rangle$ com a temperatura para o ferromagneto de Ising, considerando $S_i = S_j=1$, com interação de troca bilinear ($J_1 = 0,0862$ meV) e biquadrática: $J'_1/J_1 = -1,2$ (a), $J'_1/J_1 = -1,0$ (b), $J'_1/J_1 = 0,95$ (c), $J'_1/J_1 = 0,25$ (d).	53
5.4	Curvas de $\langle S^z \rangle$ em função de J'_1/J_1 para $H= 0$ T e $T=0$ K ($\Delta = 0$).	54
5.5	Curvas de $\langle S^z \rangle$ em função de J'_1/J_1 para $H= 0$ T e $T=0$ K ($\Delta = 0,5$).	54
5.6	Curvas de $\langle S^z \rangle$ ($S_i= S_j=1$) em função de J_1/J'_1 para $H= 0$ T e $T= 0,05$; $0,10$ e $0,20$ K, considerando o modelo de Heisenberg ($\Delta = 0$).	55

5.7	Curvas de $\langle S^z \rangle$ ($S_i = S_j = 1$) em função de J_1/J'_1 para $T = 0$ K e diferentes valores de campo magnético, considerando o modelo de Heisenberg ($\Delta = 0$).	56
5.8	Curvas de $\langle S^z \rangle$ ($S_i = S_j = 1$) em função do campo magnético aplicado (H) para $J'_1/J_1 = -1,5$ e $J_1 = 0,0862$ meV.	56
5.9	Curvas de J'_1/J_1 em função de T_C para os modelos de Heisenberg (símbolos pretos) e Ising (símbolos vermelhos)	57
5.10	Detalhe das curvas de variação de entropia para o hamiltoniano de Heisenberg com base nas aproximações de campo médio e de pares, e para o hamiltoniano de Ising reduzido através da aproximação de pares. Para a análise, apenas foi considerada a interação de troca bilinear ($J_1 = 0,0862$ meV)	58
5.11	Detalhe das curvas de variação de entropia para o hamiltoniano de Heisenberg com base nas aproximações de campo médio e de pares, e para o hamiltoniano de Ising reduzido através da aproximação de pares, considerando diferentes valores de J_1 e um valor fixo para T_C	59
5.12	Dependência da magnetização de saturação (M_s) e do inverso da suscetibilidade magnética (χ_0) com a temperatura, a fim de obter os expoentes críticos β e γ (modelo de Heisenberg).	60
5.13	Curvas de $\ln(M/\mu_B) \times \ln(H/1T)$, em $T = T_C$, para o cálculo do expoente δ (modelo de Heisenberg).	60
5.14	Curvas reescaladas da magnetização. Para temperaturas de escala entre -1 e 10 observamos a universalização das curvas.	61
5.15	Curvas reescaladas da variação de entropia. Para temperaturas de escala entre -1 e 5 observamos a universalização das curvas.	62
5.16	Variação de entropia magnética <i>vs.</i> temperatura para o caso de $J'_1/J_1 = -1,5$. Na figura é mostrada apenas a parte correspondente a temperatura entre 0,03 K e 4,0 K.	63
5.17	Curvas de entropia magnética convencional a campo nulo (a) e com campo de 1 T (b) considerando a interação com os primeiros e segundos vizinhos. Note a saturação em $R \ln[3]$	64

- 5.18 Curvas de variação de entropia magnética convencional, considerando a aproximação de pares para o hamiltoniano de Heisenberg e aproximação de campo médio, $\Delta H = 1,0$ T. 65
- 5.19 Variação de entropia magnética total, considerando a aproximação de pares e de campo médio para o hamiltoniano de Heisenberg ($H_0 = 0$ T - $H_f = 1,0$ T). 66
- 5.20 Curvas de variação de entropia magnética total (via relação de Maxwell) e suas fragmentações: variação de entropia convencional (linha azul) e adicional (linha vermelha). 67
- 5.21 Curvas de $\langle S^z \rangle$ vs. T para diferentes parâmetros de troca bilinear (J_2). Fixando $J'_1 = -0,5J_1$ e $J'_2 = -0,5J_2$ 68
- 5.22 Curvas de $\langle S^z \rangle$ vs. T para diferentes parâmetros de troca bilinear (J_2) e fixando os parâmetros de troca biquadráticos $J'_1 = -J_1$ e $J'_2 = -J_2$ 68
- 5.23 Curvas de correlação magnética com os primeiros e segundos vizinhos ($S_i = S_j = S_k = 1$). Considerando as integrais de troca bilinear: $J_1 = 0,0862$ meV (interação com os primeiros vizinhos) e $J_2 = 0,5J_1$ meV (interação com os segundos vizinhos) e as interações de troca biquadráticas: $J'_1 = -0,05J_1$ meV (interação com os primeiros vizinhos) e $J'_2 = 0,05J_2$ meV (interação com os segundos vizinhos). 69
- 5.24 Dependência da energia interna para diferentes valores de interação de troca bilinear com segundos vizinhos ($J_2/J_1 = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) (a) para $h/J_1 = 0$ e (b) para $h/J_1 = 1,0$ 70
- 5.25 Capacidade calorífica na ausência (a) e presença de campo magnético (b). 70
- 5.26 Capacidade calorífica para $h/J_1 = 0$, considerando fixos os parâmetros de troca biquadráticos $J'_1/J_1 = -0,5$ e $J'_2/J_2 = -0,5$ e o parâmetro de troca bilinear, para interações com os primeiros vizinhos, $J_1 = 0,0862$ meV. Os parâmetros de troca bilineares, para interações com os primeiros vizinhos, foram considerando como: $J_2/J_1 = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3$ 71
- 5.27 Estrutura cristalina tipo $MgCu_2$: Al^{3+} esferas azuis; R^{3+} esferas amarelas. O lado direito da figura mostra a interação de troca bilinear entre o íon central (0) e seu vizinho (2) e duas possíveis interações de troca biquadráticas. 72
- 5.28 Curvas de correlação longitudinal, transversal e total vs. temperatura. 73

5.29	Curvas de magnetização para o $GdAl_2$, considerando o modelo de Heisenberg para a variação de campo de 0-1T.	74
5.30	Curva da função de correlação para o $GdAl_2$ em presença ($H = 1T$) e ausência de campo. É mostrado também a diferença das curvas.	74
5.31	Esquema dos níveis de energia com e sem correlação.	76
5.32	Curvas de correlação transversal, longitudinal e total para o $TmAl_2$, considerando os campos magnéticos de 0 T e 7 T.	77
5.33	Níveis de energia para o $TmAl_2$ na presença de campo magnético externo de 7 T.	78
5.34	Continuação da curva da figura 5.32 (pontos) com a aproximação através da equação (2.68) (linha contínua).	79
5.35	Curvas calculadas de $M \times T$ na aproximação de campo médio (MF) e na aproximação de pares (PA). Anexo inferior: Região da transição no caso PA. Anexo superior: Região paramagnética no caso MF e PA.	80
5.36	Curvas calculadas da função de correlação em ausência e presença de campo de 5 T em $TbAl_2$	80
5.37	Curvas calculadas da entropia magnética em ausência e presença de campo de 5 T em $TbAl_2$ para os casos MF e PA.	81
5.38	Curvas calculadas da variação de entropia magnética para uma mudança de campo magnético desde 0 até 5 T em $TbAl_2$ para os casos MF e PA. É mostrado o detalhe na região de transição.	82
5.39	Curvas calculadas da magnetização para campos magnéticos na faixa de 0 até 5 T em $TbAl_2$ para o caso PA. São mostrados os parâmetros de cálculo.	83
5.40	Curvas para a determinação das áreas. A figura principal é a variação de entropia junto à variação da resistividade elétrica para H: 0 até 5 T em $TbAl_2$ no caso PA. No anexo são mostradas as isotermas 2, 100 e 202K.	84
5.41	Estrutura perovskita ideal.	85
5.42	Magnetização <i>vs.</i> temperatura para os diferentes sítios i , j e k	87

5.43	Curva de magnetização total para $S_i = S_j = S_k = 2$. A interação de troca bilinear com os primeiros vizinhos é dada por $J_1 = 1,66 \times 1,575$ meV e com os segundo vizinhos por $J_2 = -1,16 \times 1,575$ meV.	87
5.44	Variação de entropia magnética total e a contribuição dos sítios i, j e k . . .	88
5.45	Correlação longitudinal, transversal e total entre os spins nos sítios i e j . .	89
5.46	Correlação longitudinal, transversal e total entre os spins nos sítios i e k . .	89
5.47	Função de correlação entre os spins do sítio i e j/k . A interação do spin i com seus primeiros vizinhos (j) foi representada pela linha preta e com os seus segundos vizinhos (k) pela linha vermelha.	90
5.48	Área magnetocalórica através das curvas de magnetização. $A_{2-202K} = A_{T_0=2K} - A_{T_0=202K} = 14,55$ J/mol.	90
5.49	Variação da entropia para H:0-2 T no caso $S_i = S_j = S_k = 2$ ($LaMnO_3$). .	91
5.50	Curva para a determinação do expoente crítico β	91
5.51	Curva para a determinação do expoente crítico δ	92
5.52	Curvas para a determinação do expoente crítico n no caso $S_i = S_j = S_k = 2$. .	92
5.53	Curvas de magnetização para o sítio A, considerando o modelo de Ising ($\Delta = 1$).	94
5.54	Curvas de magnetização para o sítio A, considerando o modelo de Heisenberg $\Delta = 0$	94
5.55	Curvas de magnetização para o sítio B. Modelo de Ising (a) e Heisenberg (b).	95
5.56	$g\langle S_i^z \rangle$ para diferentes valores de anisotropia uniaxial- modelo de Ising. . . .	95
5.57	$g\langle S_i^z \rangle$ em função da anisotropia uniaxial- modelo de Heisenberg.	96
5.58	$g\langle S_j^z \rangle$ em função da anisotropia uniaxial- modelo de Heisenberg.	96
5.59	Correlação magnética longitudinal entre os spins S_i e S_j calculadas para diferentes valores de anisotropia uniaxial.	97
5.60	Comportamento da função correlação $\langle S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \rangle$ para diferentes valores de anisotropia uniaxial (modelo de Heisenberg).	98

5.61	Efeito da anisotropia uniaxial sobre a variação da entropia para $H:0-0,5$ T (caso Heisenberg).	99
5.62	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1=-3,5$ considerando o modelo de Ising.	100
5.63	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1=-10,5$ considerando o modelo de Ising. O campo de saturação $h_s \approx 46,90$ T	101
5.64	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1=-3,5$ considerando o modelo de Heisenberg.	102
5.65	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1=-10,5$ considerando o modelo de Heisenberg.	103
5.66	Curvas de magnetização $g\langle S_j^z \rangle$ (a) e $g\langle S_i^z \rangle$ (b) para sistema de spin misto $9/2-7/2$ com $H:0-20$ T e $D = -3,5J_1$ (caso Heisenberg).	103
5.67	Curva de variação de entropia magnética para sistema de spin misto $9/2-7/2$ com $H:0-10$ T e $D = -3,5J_1$ (caso Heisenberg).	104
5.68	Curva padrão para a obtenção do expoente crítico β (Modelo de Heisenberg).	105
5.69	Curva padrão para a obtenção do expoente crítico δ (Modelo de Heisenberg).	105

Lista de Tabelas

2.1	Definição dos expoentes no ponto crítico para sistemas ferromagnéticos [9].	12
2.2	Valores dos expoentes críticos para alguns modelos [13].	13
2.3	Relação entre os expoentes críticos próximos à transição.	13
5.1	Valores dos expoentes críticos para $S_i = 1$ e $S_j = 1$ considerando a interação com os primeiros vizinhos mais próximos. Aqui $\Delta \equiv \beta \cdot \delta$ e $\alpha = 2 - 2\beta - \gamma$.	61
5.2	Níveis para o sistema de íon único ($TmAl_2$).	75
5.3	Níveis excitados para o sistema de dois íons ($TmAl_2$) sem correlação. . . .	75
5.4	Níveis excitados de energia para T= 100 K no sistema $TmAl_2$ considerando correlações (degenerescências são indicadas entre parênteses).	77

Resumo

Esta tese é dedicada principalmente ao estudo de propriedades magnéticas e magnetocalóricas de sistemas ferromagnéticos no contexto da aproximação de pares, considerando uma interação exata (método de aproximação de Oguchi) do íon principal com o vizinho mais próximo e adicionalmente (em alguns casos) com o segundo vizinho mais próximo. Para as análises foram considerados os hamiltonianos de Ising ($\Delta = 1$) e Heisenberg ($\Delta = 0$), levando em consideração dois casos: rede cúbica com sítios magnéticos de momento magnético comum (sub-redes $S_i = S_j$) e rede cúbica com spins mistos (sub-redes $S_i \neq S_j$). Inicialmente consideramos um sistema ferromagnético somente de spin em que o hamiltoniano (de vizinho mais próximo) apresenta os termos Zeeman, troca bilinear (J_1) e biquadrática (J'_1), com e sem termo de anisotropia de troca bilinear ($\Delta = 1$ e 0 , respectivamente). A magnetização ($g\langle S_i^z \rangle$) e a temperatura crítica (T_C) foram investigadas através da sua dependência com o parâmetro de troca biquadrático (J'_1) e verificou-se que, especialmente em regiões negativas de $J'_1 < 0 < J_1$, são apresentadas modificações na configuração de spin no estado fundamental, sendo mais visíveis no modelo de Heisenberg. A consideração de um hamiltoniano de primeiro e segundo vizinhos mais próximos, melhora a precisão na determinação da correlação entre os spins da rede, sobretudo na região de transição de fase magnética. Por outro lado, consideramos um sistema com interação entre spins mistos ($S_i = 9/2$ e $S_j = 7/2$) com um hamiltoniano composto dos termos Zeeman, troca (bilinear (J_1)) e anisotropia uniaxial (D). Com D favorecendo a direção do eixo-z do spin no sítio i , as maiores contribuições para $g\langle S_i^z \rangle$ deste tipo de anisotropia encontram-se no modelo de Ising. Por fim, o modelo de pares foi aplicado para a série RAI_2 (R= Gd, Tb e Tm) considerando o campo cristalino cúbico a fim de calcular suas propriedades magnéticas e magnetocalóricas. Em cada um dos casos descritos, da equação de estado, obtivemos a isoterma de baixa temperatura (T_0) e determinamos a área envolvida pela mesma na faixa de campos $H_i \leq H \leq H_f$. Determinamos também a área descrita pela variação de entropia magnética (na mesma faixa de campos) para $T \geq T_0$. A igualdade das áreas mencionadas valida a regra das áreas do efeito magnetocalórico. Em particular, para $T_0=0$, transições quânticas se revelam como platôs magnéticos interrompidos por descontinuidades na magnetização nos campos críticos. Do confronto com as curvas de variação de entropia, a regra das áreas também é validada. Adicionalmente foi determinada a contribuição magnética à resistividade elétrica e comprovada sua semelhança com a variação de entropia magnética.

Palavras-chaves: Efeito magnetocalórico, aproximação de pares, spins mistos.

Abstract

This thesis is mainly devoted to the study of the magnetic and magnetocaloric properties of ferromagnetic systems in the context of the pair approximation model. This model considers an exact interaction (Oguchi approximation) of the main ion with the nearest-neighbor and additionally (in some cases) with the next-nearest-neighbor. For the analysis, the Ising ($\Delta = 1$) and Heisenberg ($\Delta = 0$) models were considered, taking into account two cases, namely, the cubic lattice with common magnetic moment ($S_i = S_j$ sublattices) and the cubic lattice with mixed spin ($S_i \neq S_j$). Initially we consider spin-only dependent ferromagnetic system, in which the nearest-neighbor hamiltonian has the Zeeman, bilinear (J_1) and biquadratic (J'_1) exchange terms, with and without bilinear exchange anisotropy, $\Delta = 1$ and 0 , respectively. The magnetization ($g\langle S_i^z \rangle$) and critical temperature (T_C) were investigated through their dependence with the biquadratic exchange parameter (J'_1). It was verified, especially in the negative regions of this parameter $J'_1 < 0 < J_1$, changes on the ground state of the spin configuration, being more visible in the Heisenberg model. The consideration of a next-nearest-neighbor hamiltonian, improves the accuracy in the determination of the spin-lattice correlation, especially in the magnetic phase transition region. In addition, we considered a mixed spin system ($S_i = 9/2$ and $S_j = 7/2$) with a hamiltonian composed of the Zeeman, bilinear exchange (J_1) and uniaxial anisotropy (D) terms. With D favoring the z-axis direction of the spin at site i , the major contributions to $g\langle S_i^z \rangle$ of this type of anisotropy are found in the Ising model. Also, the pair model was applied to the RAl_2 series ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$ and Tm), considering the cubic crystalline field, in order to calculate its magnetic and magnetocaloric properties. In each of the cases, from the equation of state, we obtained the low temperature isotherm (T_0) and determined the area under the curve in the $H_i \leq H \leq H_f$ field range. We also determined the area described by the magnetic entropy change (in the same field range) for $T \geq T_0$. The equality of the mentioned areas validates the area sum-rule of the magnetocaloric effect. In particular, for $T_0 = 0$, quantum transitions are revealed as magnetic plateaus interrupted by discontinuities in magnetization at critical fields. In this case, from the comparison with the entropy-change curves, the area sum-rule is also validated. Finally, the magnetic contribution to the electrical resistivity was determined and the expected similarity with the magnetic entropy variation was confirmed.

Keywords: Magnetocaloric effect, Oguchi approximation, mixed spin.

1 Introdução

1.1 Motivação para a pesquisa

Pierre Weiss foi um dos pioneiros no estudo qualitativo da magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos [1]. Em sua teoria acreditava-se que a interação entre os momentos magnéticos no interior de alguns compostos era oriunda da energia de interação dipolo-dipolo. No entanto, a energia dipolar não consegue explicar os altos valores de temperatura críticas, na qual ocorre uma quebra espontânea de simetria no sistema. Hoje, sabemos que a interação dipolar, por ser extremamente fraca, não é capaz de explicar, sozinha, as propriedades magnéticas de alguns sistemas magnéticos.

Apesar da Teoria de Weiss ser capaz de reproduzir, qualitativamente, algumas propriedades magnéticas em materiais ferromagnéticos, a teoria apresenta algumas inconsistências nos resultados quantitativos. Tais inconsistências são devidas ao conjunto de princípios introduzidos para o comportamento qualitativo descrito por Weiss não se fundamentarem nos princípios propostos pela mecânica quântica para as interações eletromagnéticas na matéria. Desta forma, uma melhor precisão quantitativa de sistemas magnéticos somente foi possível através de modelos, fundamentados na teoria quântica, que tentaram descrever as interações eletromagnéticas dos constituintes da matéria, interações estas, mediadas pelos fótons e por uma das características intrínsecas dos elétrons, conhecida como o spin, juntamente com análises experimentais mais aprimoradas [2].

Através da teoria quântica foi possível estudar sistemas com muitos corpos, o que não é uma tarefa fácil, tendo em vista, o grande número de interações entre as partículas do sistema. Desta forma, alguns métodos de aproximação foram desenvolvidos. O método de aproximação, mais simples, e que nos permite ter uma primeira ideia das propriedades do sistema é a aproximação de campo médio (MFA, do inglês, Mean Field Approximation). Aqui, essencialmente, as flutuações e correlações são ignoradas. Porém, da mecânica estatística sabemos que o spin (ou em geral, o momento magnético) em um sítio da rede flutua em torno de seu valor médio. Tal flutuação térmica é incrementada quando a

temperatura é elevada e vai ficando descorrelacionada. Para estudar a correlação das flutuações é conveniente considerar o princípio de superposição e o produto tensorial na estrutura dos espaços de spin (tratado na seção 4.2). Em princípio pode se tratar da correlação entre dois spins em sítios diferentes i e j de um sistema magnético descrito por um hamiltoniano. Como sabemos, poucos casos podem ser tratados de forma exata (Ising em 1 e 2 dimensões, por exemplo) e em geral devemos recorrer ao cálculo numérico.

O estudo do comportamento magnético e o cálculo de grandezas associadas é de grande interesse e deve ser consistente com a mecânica estatística e a termodinâmica. Na primeira, especialmente por causa da criticalidade na região da transição magnética. Na segunda, enfatizamos a chamada regra das áreas para a variação de entropia magnética induzida pelo campo. Segundo esta regra, conhecendo a magnetização a uma temperatura T_0 e para campos magnéticos $H_i < H < H_f$, é possível prever a área abaixo da curva magnetocalórica para $T > T_0$. Isto pode ser entendido basicamente porque a magnetização se anula para $T \rightarrow \infty$ e $M = M(T, H)$ deve satisfazer $d\Delta G = -\Delta S dT - M dH = 0$ (que segue do primeiro princípio, $TdS = dU - HdM$ para um processo em equilíbrio). Os modelos existentes permitem construir equações de estado $M = M(T, H)$ levando em consideração correlações das flutuações entre vizinhos próximos. Nosso interesse é o estudo do efeito das flutuações nas propriedades magnéticas, magnetocalóricas e de transporte elétrico em diferentes sistemas magnéticos usando modelos bem constituídos, tais como o modelo de Ising e o de Heisenberg por meio da aproximação de pares (método de Oguchi), em uma série de sistemas magnéticos sujeitos a interações magnéticas e de anisotropia uniaxial. Desenvolver um procedimento, baseado na metodologia anterior, e aplicar em compostos intermetálicos contendo Terras-Raras (RAI_2) e em óxidos de manganês ($LaMnO_3$), com a finalidade de estudar os efeitos das flutuações térmicas no comportamento destes materiais. Analisar grandezas físicas, como capacidade calorífica, energia interna, magnetização, correlação e variação de entropia. Obter os expoentes críticos associados as grandezas descritas anteriormente e verificar a validade da regra das áreas para os diferentes modelos.

1.2 Estrutura e organização do trabalho

Para melhor apresentar os resultados obtidos nesse estudo, organizamos o manuscrito da seguinte maneira:

- No capítulo 2 será apresentado toda a fundamentação teórica necessária para a

abordagem dos sistemas que serão objeto da tese. Trataremos dos aspectos termodinâmicos do efeito magnetotérmico, ordem/desordem, expoentes críticos, transição de fase magnética, regra das áreas, modelos magnéticos, flutuação, susceptibilidade generalizada e resistividade elétrica devido a spin.

- Capítulo 3: apresentação do estado da arte com o resumo dos principais resultados publicados na literatura, que serviram de base para as análises realizadas nesta tese, assim como de estudos relacionados.
- Capítulo 4: apresentação dos métodos utilizados para obtenção dos resultados reportados nesta tese.
- Capítulo 5: apresentação e discussão dos resultados obtidos por meio da aproximação de pares para o modelo de Heisenberg e Ising, com base na interação entre primeiros e segundos vizinhos mais próximos. Aplicação da metodologia desenvolvida em sistemas de interesse.
- Capítulo 6: apresentação das considerações finais e perspectivas para a continuidade de trabalhos futuros;
- Por último listamos as principais referências bibliográficas consultadas durante o nosso estudo.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo faremos um breve resumo dos principais conceitos físicos abordados em nosso tema de estudo. A maior parte das relações apresentadas serão uteis em nossos cálculos enquanto outras são base de aproximações realizadas por outros autores.

O magnetismo é devido aos momentos magnéticos orbitais e de spins dos elétrons [3]. A forma como os spins eletrônicos interagem no interior de um sólido determina o comportamento magnético do material. Tais interações são responsáveis pela classificação do material, assim, quando os spins são não-interagentes, o material é paramagnético. No caso de spins interagentes, o tipo de interação pode favorecer várias formas de alinhamento entre eles. A interação entre os spins é descrita, segundo Heisenberg, por:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} I_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.1)$$

Na qual I_{ij} representa um parâmetro conhecido como integral de troca entre os spins S_i e S_j , e será explicado na seção 2.6.2. O Hamiltoniano depende apenas da orientação relativa entre os spins (Hamiltoniano de Heisenberg) e descreve bem materiais isotrópicos (sem direções preferenciais). Se $I_{ij} > 0$, a configuração de energia mínima é a de spins alinhados paralelamente. Isso dá origem a um acoplamento ferromagnético. Em materiais ferromagnéticos, os spins tendem a alinhamentos unidirecionais dentro de pequenas regiões conhecidas como domínios. Ao ser aplicado um campo externo, os diversos domínios são influenciados a adotar uma direção preferencial, produzindo um momento magnético total significativo. Nos casos em que $I_{ij} < 0$, os spins tendem a ficar antiparalelos e o acoplamento é chamado antiferromagnético. O alinhamento antiparalelo perfeito anula o momento magnético total do material [4].

Existem outras formas de acoplamento além das mencionadas. O ferrimagnetismo, por exemplo, é uma ordem magnética na qual existem duas ou mais espécies diferentes (átomos ou íons) com momentos magnéticos distintos. Em geral, o alinhamento é antiparalelo, (assim como nos materiais antiferromagnéticos) mas não ocorre o cancelamento total do

momento magnético do material, porque ocorre entre spins de diferentes intensidades. É importante destacar que, os comportamentos ferro- e antiferromagnético ocorrem apenas abaixo de uma temperatura crítica T_C . Acima dessa temperatura, na ausência de campo magnético, a agitação térmica prevalece e o material torna-se paramagnético.

Em geral, o magnetismo localizado dos materiais tem sua origem na estrutura eletrônica dos átomos, através da combinação do momento angular orbital e do momento angular de spin dos elétrons, gerando assim, os momentos magnéticos atômicos [5]. Estes momentos magnéticos atômicos são permanentes e tendem a se alinhar na direção de um campo aplicado, de modo a magnetizar o material. Esta magnetização (M) é definida como sendo o momento magnético total por unidade de volume. Geralmente o vetor magnetização é definido por [5]:

$$\vec{M} = N\vec{m}, \quad (2.2)$$

sendo N o número de sítios magnéticos por unidade de volume do cristal e m o momento magnético médio destes sítios. A magnetização é medida em ampère por metro (Am^{-1}) ou Weber por metro quadrado ($Wb\ m^{-2}$), em unidades do SI, e em Oersted (Oe), no CGS. Usamos nessa tese o magneton de Bohr: $1\mu_B \equiv 0,9274 \times 10^{-23}\ Am^2$, como unidade de m .

Na definição (2.2) está implícito que um sólido magnético é constituído por um grande número de átomos, cada um com o seu momento magnético médio m . M pode ser considerado um campo vetorial, contínuo em todos os lugares, exceto nas bordas do sólido magnético. No espaço livre (vácuo) não há magnetização. Por outro lado, o campo magnético pode ser descrito pelos campos vetoriais \vec{B} e \vec{H} que, no caso isotrópico, são linearmente relacionados por:

$$\vec{B} = \mu\vec{H}, \quad (2.3)$$

onde μ é a permeabilidade magnética.

Os campos magnéticos envolvidos nos processos de magnetização são definidos como o vetor indução magnética (\vec{B}) e o vetor intensidade de campo magnético (\vec{H}). No vácuo, essas duas grandezas se relacionam através de uma constante μ_0 conhecida como permeabilidade magnética no vácuo. Dentro de um material \vec{B} e \vec{H} podem ser diferentes em magnitude e direção devido à magnetização \vec{M} , sendo portanto, relacionados da seguinte maneira [4, 5]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.4)$$

A forma como um material responde a aplicação de um campo magnético é descrita

pela susceptibilidade magnética, que em casos mais simples, pode ser definido pela relação [3]:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (2.5)$$

Substituindo as equações (2.3) e (2.5) em (2.4) é constatado que a permeabilidade magnética está relacionada à susceptibilidade da seguinte forma:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi). \quad (2.6)$$

Quando o material é submetido a um campo magnético externo (\vec{H}), a sua magnetização (\vec{M}) pode sofrer modificações, o mesmo ocorre com a susceptibilidade por se tratar de uma função resposta de \vec{H} e \vec{M} . Para melhor exemplificar isso, considere um material isotrópico e linear, de forma que os tensores permeabilidade (μ) e susceptibilidade (χ) sejam expressos na forma escalar. Neste caso, em um material isotrópico as relações que melhor representam a permeabilidade e susceptibilidade, são:

$$\mu = \mu(H) = \frac{\partial B}{\partial H}, \quad (2.7)$$

$$\chi = \chi(H) = \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (2.8)$$

2.1 Aspectos termodinâmicos do efeito magnetocalórico

O estudo do efeito magnetocalórico (MCE) tem mais de um século de história, começando com o equivalente mecânico do calor e os efeitos magneto-elétricos por volta de 1843. O descobrimento (experimental) está sujeito a controversas, tendo sido atribuído inicialmente a Emil Warburg (1881) e mais recentemente a P. Weiss e A. Piccard em 1917 [6]. Pouco depois o efeito foi aplicado para obter temperaturas muito baixas mediante o emprego de sais paramagnéticos. Atualmente, os estudos nessa área estão voltados a buscar materiais com alto potencial para aplicações em refrigeração de estado sólido, que sejam úteis na construção de dispositivos de economia de energia e que exibam um ótimo desempenho [7,8]. Paralelamente a essa busca, existe uma necessidade constante de encontrar modelos que façam uma representação física do fenômeno e descrevam da melhor forma os resultados experimentais. As teorias de campo efetivo, por sua simplicidade são geralmente utilizadas para as descrições de propriedades termodinâmicas, como a energia livre, por exemplo.

Nos sistemas mecânicos conservativos, como uma massa (mola) sob efeito de um potencial gravitacional (elástico), o trabalho pode ser armazenado na forma de energia potencial e subsequentemente recuperado. Em certas circunstâncias, o mesmo se aplica aos sistemas termodinâmicos. É possível armazenar energia em um sistema termodinâmico através de um processo (quase) reversível e, eventualmente, pode-se recuperar essa energia (energia livre) na forma de trabalho. Há diferentes formas de energia em um sistema termodinâmico, as mais comuns são: a energia interna (U), a entalpia (H), a energia livre de Helmholtz (A), a energia livre de Gibbs (G) e o grande potencial (Ω). Essas quantidades desempenham um papel análogo ao da energia potencial em uma mola, e por isso são chamadas de potenciais termodinâmicos.

Uma das formas de representação da energia livre é através da energia interna. Para isso, a energia interna é escrita em termos da entropia (S), do volume (V) e da magnetização (M):

$$U = U(S, V, M) \quad (2.9)$$

A diferencial total de U é representada por [9]:

$$dU = TdS - pdV + HdM, \quad (2.10)$$

onde p é a pressão, T a temperatura e H o campo magnético.

A energia de Helmholtz ($F(T, V, H)$) possui dependência com a temperatura, o volume e o campo magnético, sendo esta usada para sistemas com volume constante, e definida por:

$$F = U - TS. \quad (2.11)$$

Sua diferencial é dada por:

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (2.12)$$

Os sistemas que dependem da pressão, temperatura e do campo magnético, e em que a pressão é mantida constante são representados pela energia livre de Gibbs ($G(T, p, H)$), a qual é definida por:

$$G = U - TS + pV - MH. \quad (2.13)$$

A diferencial total é representada por:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - MdH - HdM. \quad (2.14)$$

Substituindo a equação (2.10) em (2.14) obtêm-se a equação:

$$dG = Vdp - SdT - MdH. \quad (2.15)$$

Através das diferencias totais das energias livres pode-se obter as equações de estado para cada tipo de energia. Considerando a energia livre de Gibbs, por exemplo, obtemos que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p} = -M(T, H, p); \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H} = -S(T, H, p); \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{H,T} = V(T, H, p). \quad (2.18)$$

Derivando parcialmente a equação (2.16) em relação a temperatura e a equação (2.17) em relação ao campo obtêm-se a seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}. \quad (2.19)$$

A equação (2.19) é conhecida como Relação de Maxwell, outras duas relações podem ser extraídas das equações (2.16)-(2.18), de forma análoga a equação (2.19), no entanto, não possuem relevâncias para as análises aqui realizadas.

Desta forma, conhecendo a energia livre do sistema pode-se calcular algumas grandezas termodinâmicas tais como: magnetização, susceptibilidade, variação de entropia magnética, dentre outras.

2.1.1 Potencial magnetocalórico isotérmico (ΔS)

Considerando a entropia como uma função da temperatura, do campo magnético e da pressão, conforme mostrada na equação (2.17), temos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp. \quad (2.20)$$

Em um processo isotérmico ($dT = 0$) e isobárico ($dp = 0$) a equação (2.20) resulta em:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} dH. \quad (2.21)$$

A variação de entropia magnética induzida pela variação de campo magnético ($H_0 \rightarrow H_1$), $\Delta S = S(H_1, T) - S(H_0, T)$, pode ser calculada indiretamente através da capacidade térmica, sob processos a campo magnético e volume constante. Com o uso da segunda lei da termodinâmica e da definição de calor específico $C = dQ/dT$, temos:

$$C_{H,p}(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}, \quad (2.22)$$

de modo que,

$$S(H, T) = \int_0^T \frac{C_{H,p}}{T'} dT'. \quad (2.23)$$

Outra forma é através da relação de Maxwell por substituição da equação (2.19) na equação (2.21):

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.24)$$

Integrando ambos os lados da equação (2.24), no limite entre H_0 e H_1 , obtemos:

$$\Delta S = S(T, H_1, p) - S(T, H_0, p) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (2.25)$$

Finalmente, uma expressão bem conhecida da física estatística indica que $S = R(\ln Z + \langle E \rangle / k_B T)$ em que Z é a função de partição do sistema e $\langle E \rangle$ a energia média. Denominaremos essa entropia de convencional. É simples verificar que quando $T \rightarrow \infty$ a entropia $S \rightarrow R \ln[2J + 1]$, sendo J o momento angular total. Por sua vez, este é o limite para a variação da entropia magnética convencional.

2.2 Ordem e desordem magnética

Três grandezas fundamentais na termodinâmica são: entropia, energia interna e temperatura. Estas encontram-se relacionadas por:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}. \quad (2.26)$$

Esta simples equação, para um sistema em equilíbrio, mostra que a desordem não é necessariamente devida à agitação térmica das partículas. Por exemplo, durante uma transformação de fase termodinâmica a entropia de um sistema varia linearmente com a energia interna (água líquida a 0°C contém mais entropia do que água sólida). Isto, por sua vez, mostra que transições de fase ocorrem como um balanço entre a energia interna e

a entropia de um sistema. Dado que a energia livre de Helmholtz é descrita por: $F = U - TS$, então $S = -\frac{dF}{dT} \geq 0$, o que indica que F é uma função monótona da temperatura e decrescente com a mesma. Observe que em baixas (altas) temperaturas U (S) é dominante e que na temperatura de mudança de fase U e S são igualmente importantes [10].

Materiais ferromagnéticos, por exemplo, apresentam magnetização espontânea na ausência de um campo magnético externo. A magnetização espontânea induz o chamado campo molecular ou efetivo H_m , com base nessa hipótese, a magnetização pode ser obtida considerando que cada íon magnético “sente” (na presença de um campo magnético H) um campo $H + H_m$. Para $T > T_C$, em ausência do campo externo H , o campo de Weiss em um ferromagneto (H_m) é nulo. Ao resfriar o sistema até T_C , uma flutuação origina o ordenamento de alguns momentos magnéticos imersos em uma região de momentos aleatoriamente desordenados. O pequeno campo estabelecido, $H_m \approx 0$, ordena outros momentos vizinhos reforçando o campo H_m até a obtenção de uma magnetização espontânea. Este aumento do campo molecular, a temperatura constante $T = T_C$, tem como efeito a separação dos níveis de energia e um aumento na população dos níveis inferiores (diminuindo, assim, a entropia). Na temperatura de transição, uma reação exotérmica habilita o sistema a liberar calor (efeito magnetocalórico).

A magnetização é então, um indicativo do comportamento de ordem e desordem de um sistema, sendo denominado de parâmetro de ordem. A mesma se anula para temperaturas maiores que T_C e apresenta um aumento súbito a partir de $T = T_C$, de forma assintótica, até o zero absoluto. Em condições de equilíbrio em uma temperatura T , os termos de ordem e desordem expressos como energia são: μH para ordem e $k_B T$ para desordem.

Várias grandezas físicas podem indicar a ordem/desordem de um sistema. Por exemplo, a temperatura é uma quantidade que indica desordem, ao mensurar a abertura da distribuição estatística dos níveis do sistema (no zero absoluto apenas um nível é populado), porém essa grandeza não é uma medida da desordem. Tal medida está relacionada com o número de estados microscópicos (Ω) do sistema que são essencialmente compatíveis em termos da energia total e pode ser quantificada pela entropia definida como $S = k_B \ln \Omega$ [11].

A forma funcional $S(T)$ depende do sistema físico considerado. No caso de um gás ideal clássico $S \sim \ln T$ e para um gás de Fermi $S \sim T$. Para um sistema magnético $S = S(T, H)$ é um indicador da desordem (magnética). Em uma temperatura fixa, a aplicação de campo magnético, H , tem como efeito a separação dos níveis de energia e um aumento da população dos níveis inferiores (diminuindo assim a entropia).

2.3 Transição de fase magnética e expoentes críticos

Sistemas termodinâmicos, constituídos de spins, podem apresentar diferentes fases magnéticas. A mudança de uma fase para outra é caracterizada por uma variação no potencial termodinâmico. Sistemas ferromagnéticos, por exemplo, geralmente apresentam-se ordenados em baixas temperaturas, acima da temperatura crítica T_C os dipolos magnéticos desordenam-se devido ao aumento da energia térmica. A mudança no comportamento dos dipolos em T_C é proveniente de uma alteração no potencial termodinâmico devido à variação de algumas grandezas externas, tais como pressão ou campo magnético, por exemplo.

As primeiras classificações em relação ao tipo de mudanças de fases magnéticas foram feitas por Ehrenfest [12], o qual classificou transições de fase como sendo de ordem n se a n -ésima derivada da energia livre for descontínua. Um aprimoramento desta classificação foi feito por Fisher [13], o qual considerou que se a primeira derivada da energia livre for descontínua a transição é de primeira ordem e se a primeira derivada for contínua e a segunda for divergente a transição é de segunda ordem ou crítica.

O tipo de transição de fase apresentado por um material fornece importantes informações sobre ele. Por essa razão, vários modelos e/ou teorias foram desenvolvidos ao longo dos anos e podem ser, com mais ou menos precisão, usados para descrever transições de fase físicas. Exemplos típicos são: a transição líquido/gás em um gás real, descrito por meio da equação de van der Waals; a teoria de Weiss para a transição ferro-paramagnética; a técnica da matriz de transferência no modelo de Ising 1-d; a teoria unificadora de Landau para análise de transições contínuas; a teoria de grupo de Renormalização para descrever os fenômenos críticos e transição de fase em sistemas físicos gerais, dentre outros.

De forma geral, a transição de fase de um material é caracterizada pela mudança do parâmetro de ordem. Com base na teoria de Yang-Lee [11] em uma transição de fase ferromagnética a energia livre é singular no ponto crítico ($H = 0$ e $T = T_C$), ou seja, diversas grandezas termodinâmicas que são oriundas da energia livre apresentam um comportamento singular nas proximidades do ponto crítico. A hipótese de escala estabelece que a parte singular da energia livre, $F_{sing}(T, H)$, próxima ao ponto crítico é uma função homogênea generalizada. Isto implica na existência de dois expoentes de escala a_H e a_T , tal que:

$$F_{sing}(\lambda^{a_T} t, \lambda^{a_H} H) = \lambda F_{sing}(t, H), \quad (2.27)$$

em que $t = 1 - \frac{T}{T_C}$ é a temperatura reduzida e λ é uma quantidade arbitrária positiva escolhida convenientemente. A equação (2.27) é uma relação de escala que assume um comportamento assintótico próximo da temperatura de transição.

Essa singularidade, a qual introduz os expoentes a_H e a_T , implica que a magnetização pode ser escrita como:

$$M(t, H) = H^{1/\delta} f_m(tH^{-\frac{1}{(\beta\delta)}}), \quad (2.28)$$

e a entropia escrita como:

$$S(t, H) = H^{\frac{(1-\alpha)}{(\beta\delta)}} f_s(tH^{-\frac{1}{(\beta\delta)}}). \quad (2.29)$$

Nas equações (2.28) e (2.29) f_m e f_s são funções de escala e os expoentes α , β e δ dependem de a_H e a_T [9].

Os expoentes críticos resultam das análises das grandezas termodinâmicas na região da criticalidade. Para o caso magnético, algumas relações são mostradas na tabela 2.1 [9]. O expoente associado à variação de entropia magnética é descrito na referência [14].

Tabela 2.1: Definição dos expoentes no ponto crítico para sistemas ferromagnéticos [9].

Qualificações	Expoentes	Definições	Condições		
			t	H	M
Calor específico (H=constante)	α	$C_H \sim t^\alpha$	< 0	0	0
	α'	$C_H \sim (-t)^{\alpha'}$	> 0	0	0
Magnetização (H=0)	β	$M \sim (-t)^\beta$	< 0	0	$\neq 0$
Susceptibilidade isotérmica	γ	$\chi_T \sim (t)^\gamma$	< 0	0	0
	γ'	$\chi_T \sim (-t)^{\gamma'}$	> 0	0	$\neq 0$
Isoterma crítica	δ	$H \sim M ^\delta$	0	$\neq 0$	$\neq 0$
Comprimento de correlação	ν	$\xi \sim (t)^{-\nu}$	< 0	0	0
	ν'	$\xi \sim (-t)^{-\nu'}$	> 0	0	$\neq 0$
Variação da entropia magnética	n	$\Delta S \sim H^n$	0	$\neq 0$	$\neq 0$

Na tabela 2.2 estão indicados os principais expoentes críticos para sistemas ferromagnéticos, que podem ser representados numericamente e apresentam diferentes valores de acordo com o modelo utilizado.

Tabela 2.2: Valores dos expoentes críticos para alguns modelos [13].

Modelos	β	γ	δ	α	n
Ising 2D	1/8	7/4	15	0	8/15
Ising 3D	$\approx 5/16$	$\approx 5/4$	5,0	$\approx 1/8$	$\approx 0,58$
XY 2d	0,34	1,30	4,8	-0,01	0,60
Heisenberg 3d	0,36	1,39	4,8	- 0,12	0,63
Campo médio	1/2	1	3	0	2/3
Experimental	0,3-0,35	1,2-1,4	4,2- 4,8	0	2/3

2.3.1 Relações entre expoentes críticos

Quando ocorre uma transição de fase, algumas grandezas termodinâmicas apresentam comportamento singular. Grandezas como a susceptibilidade magnética, por exemplo, divergem em $T = T_C$, obedecendo uma lei de potência que é caracterizada por meio de expoentes críticos. Relatos na literatura mostram que os vários expoentes associados a diferentes grandezas não são independentes, sendo, de fato, relacionados entre si. Ao longo da história, alguns vínculos entre expoentes foram estabelecidos, como por exemplo, a *identidade de Rushbrook* ($\alpha + 2\beta + \gamma = 2$), a *relação de Griffiths* ($1 - \alpha = \beta(\delta + 1) - 1$) e a *relação de Widom* ($\gamma = \beta(\delta - 1)$) [9], [15]. As relações existentes entre os expoentes críticos podem ser demonstradas a partir da teoria de escala de Widom.

Na tabela 2.3 é mostrada a relação entre os principais expoentes críticos. A forma como essas relações foram obtidas é mostrada com detalhes na referência [9, 14].

Tabela 2.3: Relação entre os expoentes críticos próximos à transição.

$$\begin{aligned}
 &\alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \\
 &\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \\
 &(\delta + 1)\gamma + 1 = (2 - \alpha)(\delta - 1) \\
 &\delta = \frac{(2 - \alpha + \gamma)}{(2 - \alpha - \gamma)} \\
 &\gamma = \beta(\delta - 1) \\
 &\alpha = \alpha' \\
 &\delta = \delta' \\
 &n = 1 + \frac{\beta - 1}{\beta \cdot \delta}
 \end{aligned}$$

2.4 Regra das Áreas

Conforme mostrado na seção 2.1, o potencial magnetocalórico isotérmico $\Delta S(T) = S(H_f, T) - S(H_i, T)$, pode ser calculado através da relação de Maxwell (2.24). Integrando a equação (2.24) de T_0 até altas temperaturas, na qual M e $\frac{\partial M}{\partial T}$ são insignificantes, obtêm-se [16]:

$$A_{T_0} = \int_{T_0}^{\infty} -\Delta S_{H_i \rightarrow H_f}(T) dT = \int_{H_i}^{H_f} \int_{T_0}^{\infty} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT dH = \int_{H_i}^{H_f} M_{T_0}(H) dH. \quad (2.30)$$

Com base na equação (2.30), a capacidade de resfriamento é definida como [17]:

$$q_{\Delta H} = \int_{T_0}^{T_f} -\Delta S_{H_i \rightarrow H_f}(T) dT = \int_{H_i}^{H_f} M_{T_0}(H) dH - \int_{H_i}^{H_f} M_{T_f}(H) dH, \quad (2.31)$$

e representa a quantidade de calor transferida em um ciclo de refrigeração ideal. Note que $q_{\Delta H} = A_{T_0} - A_{T_f}$ e, então, o denominaremos de área magnetocalórica.

O que se pode constatar é que, de acordo com a equação de estado magnético, a área da variação isotérmica da entropia acima de T_0 é definida pelos valores de $M_{T_0}(H)$ para $H_i \leq H \leq H_f$. Isso é denominado “regra das áreas” [16].

No caso particular de $T_0 = 0$, $M(H)$ pode assumir o valor da saturação ou da magnetização espontânea no modelo de campo médio e A_0 é a área de um retângulo. Ao incluir flutuações, transições quânticas podem se apresentar e a magnetização espontânea mostrar platôs em uma ampla região de campos magnéticos.

Considerando $H_i = 0$, a variação isotérmica da entropia depende do campo magnético ($H_f \equiv H$) através de uma simples lei de potência regida por um expoente $n(T, H)$ [18]:

$$n(T, H) = \frac{\partial \ln |\Delta S(T)|}{\partial \ln H}. \quad (2.32)$$

Na aproximação de campo médio, a lei de potência $\Delta S \sim H^n$, segue com $n = 2/3$, para $t = 0$. Na região de baixa temperatura, em que $\frac{\partial M}{\partial T}$ é essencialmente constante, $n=1$. Para altas temperaturas em que $M = \chi H$, $n=2$. Escrevendo $\Delta S = f_{\Delta H}(T, p) H^n$, a equação (2.31) pode ser rescrita na forma:

$$q_{\Delta H} = \int_{T_i}^{T_f} f_{\Delta H}(T, p) H^{n(T, p)} dT, \quad (2.33)$$

onde $f_{\Delta H}(T, P)$ é um fator dependente da temperatura e da pressão.

2.5 Descrição teórica de sistemas magnéticos

Quando um íon magnético é parte de um ambiente cristalino, ele fica sujeito a diversas interações. Para descrever os casos analisados nesse trabalho, será considerado um hamiltoniano que consiste da interação biquadrática ($\hat{H}_{\text{biquadrática}}$), da interação de troca entre os íons magnéticos (\hat{H}_{troca}), da interação Zeeman (\hat{H}_{Zeeman}) e da anisotropia do sistema ($\hat{H}_{\text{anisotropia}}$). Portanto, a soma de todas estas interações determina o hamiltoniano total:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{anisotropia}} + \hat{H}_{\text{troca}} + \hat{H}_{\text{Zeeman}} + \hat{H}_{\text{biquadrática}}. \quad (2.34)$$

2.5.1 Anisotropia magnetocristalina

O potencial elétrico que age sobre uma camada eletrônica desemparelhada pode ser expressa através de uma expansão multipolar. Quando o termo do potencial que se acopla com o momento quadrupolar elétrico (da distribuição de carga iônica) é dominante, o hamiltoniano de campo cristalino resulta em

$$H_{CEF} = \theta_2 \langle r^2 \rangle A_{20} \hat{O}_{20} \approx -D \hat{S}_z^2, \quad (2.35)$$

onde θ_2 é um parâmetro (elemento de matriz reduzida de Stevens) que junto com $\langle r^2 \rangle$, o raio quadrático médio do orbital magnético (3d ou 4f, por exemplo) e A_{20} contribuem para a definição da constante de anisotropia D . O operador O_{20} equivale a $3\hat{S}_z^2 - S(S+1)$. Óxidos metálicos 3d podem ser bem descritos ao incluir termos de anisotropia magnetocristalina. A anisotropia uniaxial, descrita acima, favorece o eixo z como eixo de fácil magnetização para valores positivos da constante D . Para materiais magnéticos baseados em terras raras (4f) devem ser usados operadores de momento angular total (exceto $J = S$). A intensidade de campo magnético necessária para saturar a magnetização em uma direção arbitrária depende em geral da ação do campo cristalino sobre os níveis energéticos. Outros termos de anisotropia podem surgir devido a efeitos de forma, superfície, estresse, etc. No caso especial de intermetálicos baseados em terras raras, o hamiltoniano de campo cristalino pode ser escrito para simetria cúbica como:

$$\hat{H}_{CEF} = W[x\hat{O}_4 + (1 - |x|)\hat{O}_6], \quad (2.36)$$

onde W carrega a intensidade do efeito e x quantifica as contribuições dos termos de quarta e sexta ordem. Se os eixos J_x , J_y e J_z estão alinhados com as arestas do cubo

teremos

$$\hat{O}_4 = \frac{[\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4]}{F_4} \quad \text{e} \quad \hat{O}_6 = \frac{[\hat{O}_6^0 - 21\hat{O}_6^4]}{F_6}, \quad (2.37)$$

sendo F_4 e F_6 valores numéricos dependentes do momento angular J .

Algumas vezes é conveniente girar o “*cristal*” de maneira que a direção cristalográfica [110] seja paralela ao eixo J_z . Por exemplo, quando o campo aplicado aponta na direção [110] e $\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0$. Neste caso

$$\hat{O}_4 = -\frac{1}{4} \frac{[\hat{O}_4^0 - 20\hat{O}_4^2 - 15\hat{O}_4^4]}{F_4} \quad \text{e} \quad \hat{O}_6 = -\frac{13}{8} \frac{[\hat{O}_6^0 + \frac{105}{26}\hat{O}_6^2 - \frac{105}{13}\hat{O}_6^4 + \frac{231}{26}\hat{O}_6^6]}{F_6}. \quad (2.38)$$

Da mesma forma, para J_z apontando na direção cristalográfica [111] resulta

$$\hat{O}_4 = -\frac{2}{3} \frac{[\hat{O}_4^0 - 20\sqrt{2}\hat{O}_4^3]}{F_4} \quad \text{e} \quad \hat{O}_6 = \frac{16}{9} \frac{[\hat{O}_6^0 + \frac{35}{4}\sqrt{2}\hat{O}_6^3 + \frac{77}{8}\hat{O}_6^6]}{F_6}. \quad (2.39)$$

2.5.2 Interação de troca e efeito Zeeman

Os termos \hat{H}_{troca} e \hat{H}_{Zeeman} do hamiltoniano (2.34) compõem a parte magnética do mesmo. O efeito Zeeman descreve a influência do campo magnético externo \vec{H} sobre os momentos magnéticos ($g\mu_B\vec{S}_i$) de cada íon através da interação:

$$\hat{H}_{Zeeman} = -g\mu_B \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i, \quad (2.40)$$

em que o fator de Landé $g=2$ para magnetismo unicamente de spin. A interação de troca, por sua vez é escrita na forma

$$\hat{H}_{troca} = - \sum_{i,j} I_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = - \sum_i \left(\sum_j I_{ij} \vec{S}_j \right) \cdot \vec{S}_i = - \sum_i \mu_B \vec{H}_{ex} \cdot \vec{S}_i. \quad (2.41)$$

Em analogia ao termo Zeeman, \vec{H}_{ex} é identificado com um campo magnético interno (vetor campo de troca (exchange)). Na aproximação de campo médio:

$$\hat{H}_{ex} = \frac{1}{\mu_B} \left(\sum_j I_{i,j} \right) \langle S_i \rangle = \mu_B \eta \langle S_i \rangle, \quad (2.42)$$

onde η o parâmetro de troca e $\langle S_{i,j} \rangle$ é o valor médio do spin no sítio i ou j . Como a interação do íon i com os z vizinhos próximos é dominante, $\sum_j I_{i,j} \approx zI_{ex}$ com I_{ex} a interação de troca entre os pares $i-j$.

Neste caso, a média da energia de troca

$$-\sum_{i,j} I_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = -\sum_i \left(\sum_j I_{i,j} \right) \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = 0 \quad \text{para } T > T_C \quad (2.43)$$

e não contribui para o calor específico.

Interpretado como operador, \hat{S}_i não pode ser substituído pelo seu valor médio $\langle \hat{S}_i \rangle$. Isto implica que flutuações de spins não podem ser ignoradas. Neste caso, como o termo de correlação $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ entre spins vizinhos (para os que $I_{i,j}$ é apreciável) é não nulo, existirá uma contribuição ao calor específico para $T > T_C$.

A contribuição parcial do termo de correlação pode ser obtida mediante uma aproximação de pares (Oguchi- 1955), em que um íon interagindo com um de seus vizinhos mais próximos é tratado de forma exata, a interação com os demais vizinhos é tratado na aproximação de campo médio.

$$-\sum_{i,j} I_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -N \sum_l I_{i,i+l} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+l}, \quad (2.44)$$

de onde

$$-\frac{1}{N} \sum_{i,j} I_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -I_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - (z-1) I_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle \cdot \vec{S}_i, \quad (2.45)$$

em que $\sum_j I_{ij} = (z-1)I_{ij}$, com a soma excluindo o par que é tratado de forma exata. A equação (2.45) descreve o termo de troca entre o íon i e seus vizinhos.

Uma vez que $\sum_j I_{ij} \approx zI_{ij}$ satisfaz $k_B T_C = \frac{S(S+1)}{3} \sum_j I_{ij}$ na aproximação de campo médio, a determinação experimental de T_C permite obter um valor para I_{ij} (conhecido o número de coordenação). Assim, na aproximação de pares um valor menor para a temperatura de transição é esperado.

A interação de troca pode ocorrer diretamente entre elétrons dos átomos magnéticos vizinhos (troca direta) ou através de um intermediador (troca indireta). A seguir serão discutidos com mais detalhes esses tipos de interações.

2.5.2.1 Supertroca ($LaMnO_3$)

A principal causa do antiferromagnetismo nos isolantes magnéticos resulta da hibridização das funções de onda $3d$ com os orbitais dos ânions originando o mecanismo de supertroca.

A supertroca é uma interação indireta entre cátions magnéticos não vizinhos, que é

mediada por um ânion não magnético que se encontra entre os dois cátions magnéticos. Em óxidos, o ânion intermediário é o oxigênio. No esquema da figura 2.1, o elétron $2p$ com spin down é transferido ao átomo de Mn a esquerda resultando em um buraco $2p$. Este pode ser preenchido por um elétron do outro átomo de Mn $3d$ desde que possua a polarização de spin correspondente (spin down).

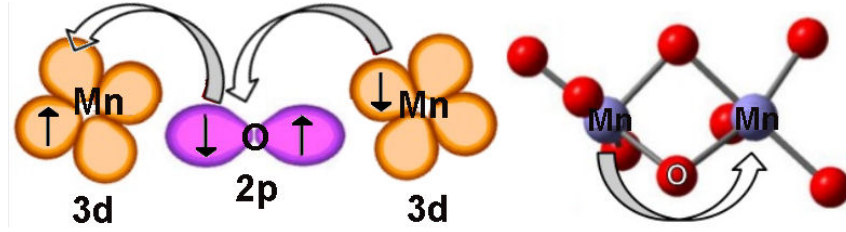


Figura 2.1: Esquema da supertroca entre elétrons d intermediados por um orbital p .

Enquanto em isolantes com elétrons localizados a supertroca é de curto alcance, nos semicondutores em que os ânions formam bandas a supertroca pode ser de longo alcance. No termo de interação

$$H = -I\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.46)$$

$I = I_0 \cos^2 \theta$, sendo θ o ângulo de ligação de super troca e $I_0 = t'^2/U'$.

O que possibilita diversas formas de se arranjar os spins na rede é que a integral de troca consiste de dois parâmetros: o primeiro, U' , representa a repulsão entre os elétrons, e tende a favorecer um acoplamento ferromagnético; o segundo, t' , é o termo correspondente à energia cinética e tende a favorecer um acoplamento antiferromagnético. O tipo de arranjo depende, de forma geral, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais d dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semi-preenchidos. A maneira como os spins se arranjam na rede depende das regras de Goodenough-Kanamori-Anderson [19]. Até então, as interações ferromagnéticas em óxidos eram explicadas pelo mecanismo da interação de dupla-troca que passamos a descrever.

2.5.2.2 Dupla troca ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$)

As primeiras observações em relação a interação de troca em manganitas ($La_{1-x}^{3+}Ca_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$) foi feita por Jonker e van Santen [20]. Os mesmos observaram diferentes composições com parâmetros de rede idênticos, porém com temperaturas críticas diferentes, o que os levou a concluir que uma descrição em termos de uma simples interação de troca não era suficiente para explicar a temperatura de transição em manganitas

ferromagnéticas. Posteriormente, Zener [21] evidenciou que a superposição direta dos orbitais dos íons de manganês gerava apenas um ordenamento antiferromagnético. Assim, propôs que o ordenamento ferromagnético seria dado por uma interação de troca indireta, entre os íons de manganês mediada pelos íons de oxigênio, a qual foi denominado dupla troca. Essa denominação se deve ao fato de que o elétron itinerante entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} envolve dois processos de dispersão (criação/aniquilação de buraco $2p$).

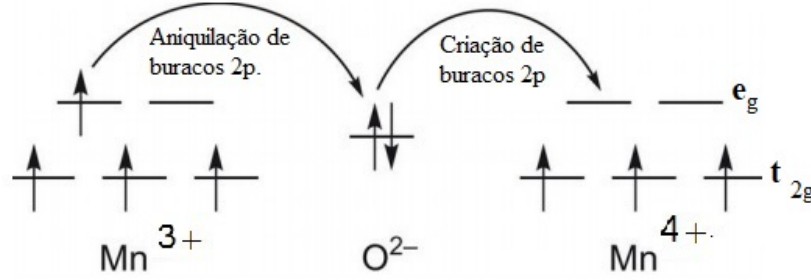


Figura 2.2: Ilustração do acoplamento de dupla troca nas manganitas.

Na figura 2.2 é representado um esquema de uma possível interação de dupla troca. O elétron $2p$ com spin up é transferido ao íon Mn^{4+} criando um buraco. Um dos elétrons do Mn^{3+} aniquila o buraco no orbital p , devido ao acoplamento de Hund o elétron envolvido é o e_g . Assim, é possível notar que é o alinhamento ferromagnético que torna as duas configurações degeneradas, fazendo com que o elétron do Mn^{3+} possa saltar para o Mn^{4+} vizinho com a inversão $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$. Este modelo de dupla troca depende unicamente do ângulo relativo entre os spins t_{2g} . Entretanto que no modelo de Heisenberg o produto dos spins é proporcional ao $\cos(\theta)$, no modelo de dupla troca o mesmo é proporcional ao $\cos(\theta/2)$.

A interação de dupla troca é observada no composto $LaMnO_3$ (Mn^{3+} , $S = 2$) dopado [20, 22]. Nesse caso, o sítio do La^{3+} é dopado por íons divalentes, o que proporciona o surgimento de íons de Mn^{4+} , de modo que as valências correspondam ao esquema $(La_{1-x}^{3+}A_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$, sendo $(A_x^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})$.

2.5.2.3 RKKY (RAl_2)

Em alguns metais magnéticos contendo terras raras, o aparecimento de ordem magnética não pode ser explicado pela superposição direta das funções de onda do tipo $4f$ de átomos vizinhos. As superposições não podem ocorrer devido ao fato do raio das funções $4f$ ser bem menor do que o espaço interatômico. No entanto, os elétrons $4f$ são os responsáveis pela ordem magnética desses materiais, fazendo necessário o uso de outro

mecanismo para explicá-la [23].

Como já é conhecido, os metais apresentam elétrons de condução (itinerantes), que funcionam como “mensageiros” da interação de troca entre íons vizinhos, sendo então responsáveis pela interação de troca e, consequentemente, pela ordem magnética do material. Assim, um elétron de condução ao interagir com um íon da rede, na posição R_n , obtém informações sobre o estado de polarização do íon. Ao se propagar no cristal e interagir com outro íon da rede em uma posição R_{n+1} , este tende a se alinhar de acordo com a polarização do elétron. Dessa forma, os dois íons se “veem” no cristal, dando origem a uma interação magnética [23] como representado na figura 2.3. Esse mecanismo de interação indireta entre íons via elétrons de condução é conhecido como interação RKKY (devido aos autores desta teoria: Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida).

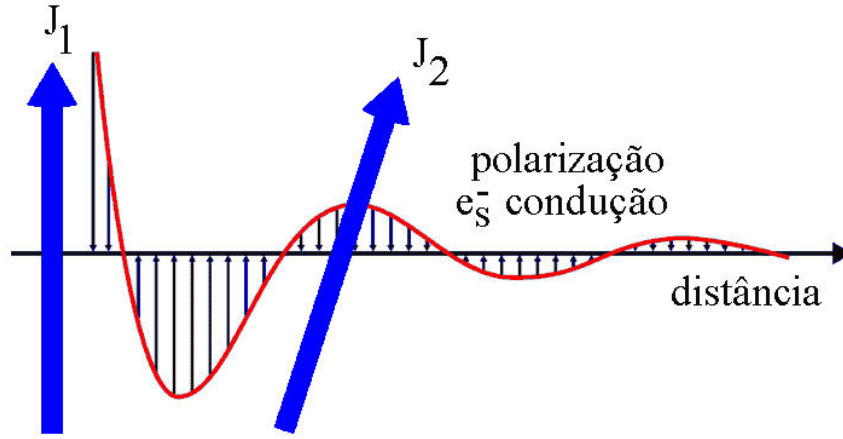


Figura 2.3: Ilustração da interação RKKY.

2.5.3 Interação de troca biquadrática

Nos materiais magnéticos, na grande maioria dos casos podemos ignorar a interação dipolo-dipolo, mas interações de troca de ordem superior, tais como as biquadráticas, podem ter uma contribuição à energia não desprezíveis quando comparados ao termo bilinear. Essa interação magnética pode se originar de dois sítios $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2$, de três sítios $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)(\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k)$ ou de quatro sítios $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)(\vec{S}_k \cdot \vec{S}_l)$. Como a interação biquadrática corresponde à quarta potência dos operadores de spin, são esperados efeitos mas intensos em ferromagnetos com valores altos de spin. Assim como no caso bilinear, no caso biquadrático devem ser considerados ambos os sinais do parâmetro da interação (I_1'). Estudos teóricos das interações biquadráticas, mencionados anteriormente, por Allan e Betts [24] e por Iwashita e Uryû [25] sugerem que as intensidades destas interações, comparadas

ao termo bilinear, estão na faixa $10^{-3} \leq |I'_1/I_1| \leq 10^{-1}$. Por exemplo, para um sistema de spin Ising $S=2$ em uma rede cúbica simples, um comportamento “anormal” na curva $\langle S^z \rangle \times T$ para $I'_1 \leq -0,2I_1$ foi reportado por Iwashita e Uryû [25]. Os mesmos autores reportam uma série de trabalhos prévios que pretendem explicar a origem das interações biquadráticas.

2.6 Modelos Magnéticos

A maioria dos problemas estudados pela mecânica quântica envolvem sistemas com muitos corpos. Para a resolução de tais problemas pode-se mencionar três caminhos gerais:

- 1- Encontrar as equações microscópicas e resolver o hamiltoniano de muitos corpos;
- 2- Buscar uma solução simplificada que permita uma descrição macroscópica (teoria do campo médio);
- 3- Incluir termos devido às flutuações, principalmente na descrição da transição entre as fases magnéticas.

2.6.1 Teoria de Campo médio

Para encontrarmos uma solução precisa para problemas que envolvam sistemas com muitos corpos seria necessário resolver um conjunto enorme de equações diferenciais acopladas, o que em muitas situações se torna inviável. A primeira aproximação, a mais simples e que nos permite ter uma primeira ideia das propriedades do sistema é a teoria do campo médio. Aqui, essencialmente, as flutuações e correlações são ignoradas, em outras palavras isso quer dizer que a teoria leva apenas em consideração as interações sofridas/efetuadas por uma única partícula e generaliza para todo o sistema. O resultado prático é um potencial médio atuando em uma única partícula, sendo representado pelo hamiltoniano:

$$\hat{H} = -(I_{i,j} \langle S^z \rangle + g\mu_b H) \hat{S}^z. \quad (2.47)$$

Há várias formulações para a teoria de campo médio nas diversas áreas da física. A mais antiga é o potencial de interação de van-der-Waals para um fluido (1873) [11]. E no caso magnético, uma das mais relevantes teorias, foi proposta por P. Weiss e constitui uma boa aproximação para o estudo de materiais ferromagnéticos. Nesta teoria, considera-se que as interações existentes entre spin-spin são simplificados por meio de um campo molecular. P. Weiss introduziu a ideia de que cada domínio magnético num material

está sujeito a um campo proporcional à magnetização local da amostra. Esse campo, denominado campo molecular ou campo de Weiss, deve-se às interações de troca entre os momentos magnéticos do material, algo que na época de Weiss era desconhecido e cuja origem foi elucidada somente com a teoria quântica de Heisenberg. A teoria de Weiss é aproximada e constata-se que melhorias são necessárias quando se confronta as suas previsões com os resultados experimentais. Por mais que se melhore uma técnica de campo médio, dificilmente, ela competirá com as abordagens mais precisas. No entanto, ela permite que se faça um estudo preliminar do modelo com um esforço relativamente pequeno, e que pode servir de base para implementações mais sofisticadas.

Dentre as muitas tentativas para se construir uma teoria melhor destaca-se os estudos feitos por P.R. Weiss [26] a partir da teoria de Bethe e Peierls [11], cuja ideia para descrever o ferromagnetismo consiste em considerar de forma exata a interação entre um determinado momento magnético e seus primeiros vizinhos, enquanto estes por sua vez são submetidos a um campo molecular análogo ao proposto por Pierre Weiss. Esse procedimento fornece temperaturas críticas mais próximas aos valores exatos e descreve bem as propriedades termodinâmicas longe da criticalidade, onde as flutuações espaciais do parâmetro de ordem são menores [27].

2.6.2 Modelo de Heisenberg

O modelo proposto por Werner Heisenberg em 1926 e quase simultaneamente por Dirac, propõe que a interação de sistemas ferromagnéticos é proporcional ao produto dos spins do sistema. Com a simplificação de considerar apenas as interações entre os primeiros vizinhos, vários arranjos ordenados podem ser realizados (figura (2.4)).

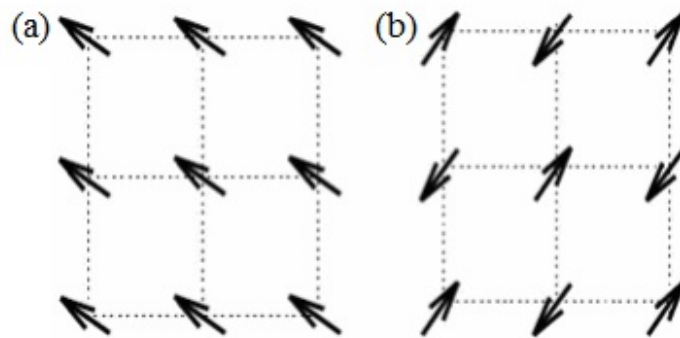


Figura 2.4: Exemplo de configuração de mínima energia para o caso ferromagnético (a) e anti-ferromagnético (b).

Para uma rede cristalina de N spins localizados, o hamiltoniano efetivo entre os spins é expresso por:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} (I_{ij}^{xx} S_i^x S_j^x + I_{ij}^{yy} S_i^y S_j^y + I_{ij}^{zz} S_i^z S_j^z). \quad (2.48)$$

A integral de interação de troca I_{ij} tem origem na interação eletrostática entre os átomos vizinhos e representa parte da energia média entre dois elétrons na posição r_1 e r_2 para os estados quânticos i e j . Sua representação matemática [28] é

$$I_{ij} = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_j(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2), \quad (2.49)$$

sendo $\psi_j(\vec{r}_1)$ e $\psi_i(\vec{r}_2)$ as funções de onda e $\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ representa o termo de interação coulombiana entre os elétrons de átomos vizinhos.

Os valores que a integral de troca assume dependem da estrutura da função de onda correspondente. Assim, para $I_{ij} > 0$, o estado fundamental com ordenamento ferromagnético é favorecido, para $I_{ij} < 0$, o estado fundamental terá um ordenamento antiferromagnético e nos casos em que $I_{ij} = 0$ o material será paramagnético. Variações no modelo de Heisenberg podem ocorrer, dependendo do valor que a interação de troca I_{ij} , nas diferentes direções, assume. Assim, o modelo de Heisenberg pode ser renomeado como [29]:

$$\begin{aligned} I_{ij}^{xx} = I_{ij}^{yy} = I_{ij}^{zz} &\rightarrow \text{Modelo de Heisenberg isotrópico;} \\ I_{ij}^{xx} \neq I_{ij}^{yy} \neq I_{ij}^{zz} &\rightarrow \text{Modelo de Heisenberg anisotrópico;} \\ I_{ij}^{xx} = I_{ij}^{yy} = 0, I_{ij}^{zz} \neq 0 &\rightarrow \text{Modelo de Ising;} \\ I_{ij}^{xx} \neq I_{ij}^{yy}, I_{ij}^{zz} = 0 &\rightarrow \text{Modelo XY anisotrópico;} \\ I_{ij}^{xx} = I_{ij}^{yy}, I_{ij}^{zz} = 0 &\rightarrow \text{Modelo XY isotrópico;} \end{aligned}$$

2.6.2.1 Modelo de Heisenberg: anisotropia uniaxial

É comum que materiais magnéticos reais apresentem anisotropia de diferentes origens: troca, magnetocristalina, etc. Assim, para uma melhor descrição de alguns sistemas magnéticos é importante adicionar ao modelo de Heisenberg um parâmetro de troca anisotrópico, representado por Δ e um termo de anisotropia de um único spin (D). Com a inclusão do parâmetro (Δ) e do termo de anisotropia (D), para um cluster de dois spins, em uma rede cúbica simples, o hamiltoniano passa a ser definido por:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} I_1 ((1 - \Delta)(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + S_i^z S_j^z) - D \sum_i (S_i^z)^2 - H \sum_i S_i^z. \quad (2.50)$$

Vários outros termos de interação (originários da interação Coulombiana) podem ser

deduzidos via teoria de perturbação de ordem superior, como por exemplo, o termo bi-quadrático [30]:

$$\hat{H}^{(1)} = - \sum_{ij} I'_1 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2. \quad (2.51)$$

A interação bi-quadrática na equação (2.51) tem caráter isotrópico e representa uma correção ao hamiltoniano de Heisenberg [30].

2.6.3 Modelo de Ising

O modelo de Ising foi proposto por Wilhelm Lenz, em 1920, como parte do doutoramento de Ernest Ising e corresponde fisicamente ao limite de Heisenberg anisotrópico, $I_{ij}^{xx}=I_{ij}^{yy}=0$ e $I_{ij}^{zz} \equiv I_1$ em (2.48), de modo que:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} I_1 S_i^z S_j^z. \quad (2.52)$$

Este modelo, com interação entre primeiros vizinhos, apresenta solução exata para casos unidimensionais na presença de campo magnético [31] e bidimensionais [32,33] sem campo externo. No caso unidimensional, Ising demonstrou, em 1925, que a energia livre é perfeitamente analítica (exceto no ponto trivial $T = H = 0$) não produzindo nenhuma magnetização espontânea (e nenhum tipo de transição de fase). Para explicar o comportamento físico de um sistema que apresenta uma mudança de fase do estado ferromagnético/antiferromagnético para um estado paramagnético (transição ordem-desordem), o modelo em questão considera o spin como um vetor clássico unitário na mesma direção do momento magnético dos átomos que compõem uma rede regular. Assim, apenas existirão dois estados $+z$ e $-z$, adotando a direção z como orientação dos momentos magnéticos.

O hamiltoniano mostrado na equação (2.52) foi construído para descrever sistemas ferromagnéticos na ausência de campo magnético externo. As propriedades termodinâmicas do sistema podem ser extraídas da função energia livre [9,34,35], que por sua vez, depende da função de partição (Z):

$$Z = \sum_{\{s\}} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (2.53)$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (2.54)$$

em que, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do sistema.

Para um sistema unidimensional, F pode ser obtida sem muita dificuldade. Ao longo dos anos, muitas técnicas foram desenvolvidas para resolver aproximadamente o modelo de Ising em duas ou três dimensões. Muitas delas tratam a energia livre como analítica, no entanto, a transição de fase é caracterizada por uma não-analiticidade da energia livre no limite termodinâmico tornando discutíveis quaisquer truncamentos de uma expansão perturbativa. Todas as aproximações fechadas, do tipo campo médio, sempre conduzem a uma energia livre de Landau, e portanto, produzem resultados clássicos para os expoentes críticos [11].

Lars Onsager, para o modelo de Ising numa rede quadrada, produziu uma solução analítica e mostrou que para $T \rightarrow T_C$, o calor específico diverge de acordo com uma assíntota logarítmica,

$$c_{H=0} \sim \ln|T - T_C|, \quad (2.55)$$

com T_C bem definida e dada por

$$\frac{k_B T_c}{I} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})}. \quad (2.56)$$

Assim, foi mostrado que a energia livre não é analítica e não pode ser escrita como uma expansão de Landau. A origem dessa não-analiticidade é melhor mostrada pelo teorema de Yang e Lee sobre transições de fase [11]. Tais observações resultaram em um conjunto de expoentes críticos bastante diferente do mostrado via expansão de Landau (teoria de campo médio). Tais expoentes, considerando diferentes modelos, foram mostrados na tabela 2.2.

A solução exata do modelo de Ising 2d com campo externo e do modelo 3d são problemas em aberto na área da mecânica estatística em sistemas integráveis e se recorre a métodos computacionais. Em 1953, Nicholas Metropolis e colaboradores [36], construíram um algoritmo baseado no método de Monte Carlo, desde então muitos pesquisadores têm usado esse método computacional, por apresentar resultados que se aproximam muito dos obtidos analiticamente (nos modelos 1d e 2d sem campo).

2.6.4 Aproximação de pares de spins (método de Oguchi)

Buscando considerar a correlação entre spins, Oguchi [37] tratou, de maneira "exata", a interação entre dois spins (primeiros vizinhos) e formulou teorias para o ferromagnetismo e antiferromagnetismo com base no modelo de Heisenberg e como uma extensão da teoria de Weiss.

Os operadores de spins de dois vizinhos mais próximos serão denominados S_i e S_j , respectivamente. Também será considerado que ambos apresentam a mesma interação de troca com os vizinhos mais próximos (I_1). A Hamiltoniana do sistema que leva em consideração pares de spins é:

$$\hat{H} = -I_1(S_i \cdot S_j) - I_1\left(\sum_k (S_k \cdot S_i) + \sum_l (S_l \cdot S_j)\right), \quad (2.57)$$

com I_1 sendo a interação de troca e as somatórias em k e l são feitas com os vizinhos mais próximos do i -ésimo spin (exceto o j -ésimo spin) e do j -ésimo spin (exceto o i -ésimo spin), respectivamente. Os operadores S_k e S_l são substituídos pelo valor esperado da média térmica. Neste caso, considerando o eixo z como o eixo de quantização, ($\langle S^x \rangle$ e $\langle S^y \rangle$ se anulam) e o hamiltoniano é reduzido para:

$$\hat{H} = -I_1(S_i \cdot S_j) - I_1(z - 1)\langle S^z \rangle(S_i^z + S_j^z), \quad (2.58)$$

em que z é o número de coordenação.

A magnetização pode ser obtida por auto-consistência através de:

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2}\langle S_i^z + S_j^z \rangle = \frac{\sum_l \left\langle l \left| \frac{1}{2}(\hat{S}_i^z + \hat{S}_j^z) \right| l \right\rangle e^{-\beta\lambda_l}}{\sum_l e^{-\beta\lambda_l}}, \quad (2.59)$$

com $|l\rangle$ os autovetores e λ_l os autovalores do hamiltoniano.

Em uma segunda aproximação, Oguchi considerou um sistema com três spins (i , j e k) lado a lado em uma cadeia linear. Seguindo o mesmo raciocínio empregado acima, sobre a substituição de operadores por seus valores esperados o hamiltoniano do sistema resulta [37]:

$$\hat{H} = -I_1(S_i S_j + S_j S_k) - I_1(z - 1)\langle S^z \rangle(S_i^z + S_k^z) - I_1(z - 2)\langle S^z \rangle(S_j^z). \quad (2.60)$$

De forma compacta, a relação de auto-consistência usando a equação (2.60) é escrita como:

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{3}\langle S_i^z + S_j^z + S_k^z \rangle = \frac{\sum_l \left\langle l \left| \frac{1}{3}(\hat{S}_i^z + \hat{S}_j^z + \hat{S}_k^z) \right| l \right\rangle e^{-\beta\lambda_l}}{\sum_l e^{-\beta\lambda_l}}. \quad (2.61)$$

De onde segue a magnetização $M = \mu_B g \langle S^z \rangle$ e a energia média $U = \langle H \rangle$, respectivamente. O calor específico $\left(C = \frac{dQ}{dT}\right)_{p,H}$ não se anula para $T > T_C$, diferente do que acontece na aproximação de campo médio.

2.7 Flutuações

A expansão do operador $\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ é útil para incluir as flutuações de spin nos sítios i e j . Se, diferentemente da aproximação de Weiss, o produto $\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ é mantido, mesmo que parcialmente para vizinhos próximos, teremos a possibilidade de calcular as correlações entre spins nos diferentes sítios i e j . Se $i = j$ nos referimos à autocorrelação. Considerando z vizinhos próximos e a relação entre S e J , pode-se escrever:

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_{i,j} I_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j = -z I_{ex} (g-1)^2 \sum_{i,j} \hat{J}_i \cdot \hat{J}_j. \quad (2.62)$$

A função de autocorrelação de um spin em um sítio é, para tempos diferentes, definido por:

$$\langle J^z(\tau) J^z(0) \rangle. \quad (2.63)$$

Para o caso de dois spins nos sítios i e j , a função de correlação de pares é escrita como

$$\langle J_i^z(\tau) J_j^z(0) \rangle. \quad (2.64)$$

Na aproximação de tempos curtos, a dependência com o tempo pode ser separada segundo [38]

$$\langle J_i^z(\tau) J_j^z(0) \rangle = \langle J_i^z(0) J_j^z(0) \rangle e^{\frac{-\omega_{ex}^2 \tau^2}{2}}, \quad (2.65)$$

em que ω_{ex} é denominada frequência de troca.

Na aproximação de campo médio temos a relação:

$$I_{ex} = \frac{3k_B \theta_p}{z(g-1)^2 J(J+1)}. \quad (2.66)$$

Por outro lado, uma avaliação da correlação em altas temperaturas fornece

$$\langle J_i^z(0) J_j^z(0) \rangle = \frac{2I_{ex}(g-1)^2 \frac{1}{3} [J(J+1)]^2}{k_B T}, \quad (2.67)$$

de maneira que se $z = 4$ teremos:

$$\langle J_i^z(0) J_j^z(0) \rangle = \frac{1}{3} [J(J+1)] \frac{T_C}{2T}. \quad (2.68)$$

2.7.1 Correlação de spin

A busca para melhor entender o comportamento magnético de alguns materiais começou concomitantemente ao início da descrição quântica da natureza. A modelagem de sistemas compostos por momentos magnéticos intrínsecos [39, 40] foi fundamental para a compreensão dos fenômenos magnéticos, permitindo um entendimento mais completo sobre materiais ferro e antiferromagnéticos, por exemplo. No entanto, sistemas mais complexos apresentam dificuldades de se obter soluções analíticas. Tais dificuldades deram espaço a métodos que desconsideram alguns aspectos na descrição dos modelos, como as correlações entre spins, por exemplo, o que leva a soluções mais simplificadas, permitindo uma compreensão qualitativa. Em geral, os métodos de aproximação desconsideram as correlações entre spins vizinhos.

Íons magnéticos, independentemente da distância entre eles, apresentam certo grau de correlação que podem ser definidas como de longo alcance, enquanto as interações entre íons bem próximos são definidas como interações de curto alcance. Na região ferromagnética os spins atômicos tem preferência por uma orientação particular, o que deixa a correlação entre eles independente de sua separação espacial. Na região paramagnética esse estado ordenado tende a se anular, no entanto, não totalmente, pois os aglomerados (clusters) de spins mantém uma correlação entre si e faz com que surja uma ordem de curto alcance.

Na aproximação de campo médio essa ordem de curto alcance é ignorada, uma vez que as interações consideradas são oriundas de um campo efetivo (longo alcance). A formação dos clusters de spins paralelos reduz a temperatura crítica, pois a direção da orientação dos aglomerados são facilmente desviadas para a região da magnetização média. O efeito contrário é notado para temperaturas acima de T_C , pois à medida que a temperatura cresce as dimensões dos clusters decrescem. Isto ocasiona mudanças momentâneas na direção dos spins vizinhos produzindo assim as flutuações que são levadas em conta nos modelos de Ising e Heisenberg. As transições envolvidas se propagam através da rede com consequente dispersão.

Em sistemas com muitos corpos, próximo à região de transição de fase há um grande aumento na dispersão em certas direções. Em sistemas ferromagnéticos, esse comportamento está associado a flutuação de grande escala na magnetização local [41]. A natureza da dispersão magnética teve melhor compreensão a partir do trabalho de van Hove que adaptou a teoria clássica de Ornstein e Zernike [41]. Para uma melhor descrição do espalhamento foi usado a primeira aproximação de Born e descobre-se que a intensidade de

espalhamento é essencialmente proporcional à transformada de Fourier das correlações de pares de spins:

$$\Gamma(\vec{r}_i - \vec{r}_j, H, T) = \langle (s_i - \langle s_i \rangle) \cdot (s_j - \langle s_j \rangle) \rangle. \quad (2.69)$$

Para o modelo de Heisenberg (descrito pelo hamiltoniano (2.50)) a magnetização é definida como:

$$M = g\mu_B \sum_{i=1} \langle S_i^z \rangle. \quad (2.70)$$

Em campo nulo e próximo ao ponto crítico, não existe uma ordem de longo alcance, e a função de correlação pode ser convenientemente definida como [41]:

$$\Gamma^{\mu\nu}(\vec{r}) = \left[\frac{3}{S(S+1)} \right] \langle S_0^\mu S_0^\nu \rangle. \quad (2.71)$$

De forma geral, a correlação entre um par de spins é representada por

$$\langle S_i \cdot S_j \rangle = \langle S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \rangle + \langle S_i^z S_j^z \rangle. \quad (2.72)$$

A equação (2.72) é útil para medir as flutuações devido ao aumento de temperatura no sistema. A função de correlação pode ser definida por: $\langle S_i \cdot S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$

2.8 Susceptibilidade generalizada

A susceptibilidade generalizada é a resposta de um sistema (inicialmente em equilíbrio térmico) a uma perturbação que pode variar no tempo (um campo magnético $H(t)$) ou uma flutuação espontânea. Na teoria de resposta linear, $H(t)$ deve ser suficientemente pequeno para ter uma relação linear com $\langle M(t) \rangle$ e a susceptibilidade é construída introduzindo os operadores J_a e J_b ($a, b : z, +, -$). Para deduzir uma expressão para a susceptibilidade $\chi_{ab} = \chi'_{ab} + i\chi''_{ab}$, seguimos um breve roteiro introduzindo a função de Green retardada definida em geral como:

$$G_{ab}(t - t') = \begin{cases} \langle \langle J_a(t); J_b(t') \rangle \rangle \\ \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle [J_a(t), J_b(t')] \rangle, \end{cases} \quad (2.73)$$

com $\theta(t - t') = 1$ quando $t > t'$ e $\theta(t - t') = 0$ quando $t < t'$. A partir de (2.73) é introduzida a função resposta direta

$$K_{ab}(t) = \frac{i}{\hbar} \langle [J_a(t), J_b] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [J_a, J_b(-t)] \rangle, \quad (2.74)$$

em que um tempo nulo é estabelecido para os operadores sem a parte explícita de tempo. A função resposta inversa $K_{ba}(t) = \frac{i}{\hbar} \langle [J_b(t), J_a] \rangle = -K_{ab}(-t)$. A função resposta também pode ser escrita como

$$K_{ab}(t) \equiv \{S_{ab}(t) - S_{ba}(-t)\}, \quad (2.75)$$

em que a função de dispersão ou de correlação dinâmica é definida como

$$S_{ab}(t) \equiv \langle (J_a(t) - \langle J_a \rangle) (J_b - \langle J_b \rangle) \rangle = \langle J_a(t) J_b \rangle - \langle J_a \rangle \langle J_b \rangle = \langle J_a J_b(-t) \rangle - \langle J_a \rangle \langle J_b \rangle \dots \quad (2.76)$$

Na representação de Heisenberg $J_a(t) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} J_a e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}}$ e é fácil mostrar que $\langle J_a(t) J_b \rangle = J_{ba}(t - i\beta\hbar)$, do qual se infere que $S_{ab}(t) = S_{ab}(t - i\beta\hbar)$ ou, em termos da transformada de Fourier, $S_{ab}(\omega) = e^{\beta\hbar\omega} S_{ab}(-\omega)$. Adicionalmente, pode ser mostrado que $K_{ab}(\omega) = 2i\chi''_{ab}(\omega)$, em que χ''_{ab} está diretamente relacionada com a parte imaginária da função de Green $G_{ab}(\omega)$. Desta última igualdade e da equação (2.75) segue uma relação entre a flutuação e a resposta a uma perturbação denominada teorema da flutuação-dissipação:

$$S_{ab}(\omega) = 2\hbar \frac{1}{1 - e^{\beta\hbar\omega}} \chi''_{ab}(\omega). \quad (2.77)$$

Para tempos iguais, a função de correlação (2.76) resulta

$$S_{ab}(t=0) = \langle J_a J_b \rangle - \langle J_a \rangle \langle J_b \rangle = \sum_{m,n} \langle m | J_a | n \rangle \langle m | J_b | n \rangle f_m - \langle J_a \rangle \langle J_b \rangle, \quad (2.78)$$

em que $f_m \equiv e^{-\beta E_m} / \sum_m e^{-\beta E_m}$ é o fator de Boltzmann, $|m\rangle$ os autovetores e $E_m \equiv \hbar\omega_m$ os autovalores do hamiltoniano não perturbado H_0 . Como $S_{ab}(t=0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_{ab}(\omega) d\omega$ segue que

$$S_{ab}(t=0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \chi''_{ab}(\omega) d\omega. \quad (2.79)$$

Esta relação é importante desde que permite calcular a função de correlação uma vez conhecida χ''_{ab} (que pode ser medida experimentalmente). A partir da equação (2.74), usando a representação de Heisenberg podemos escrever

$$K_{ab}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_{m,n} \langle m | J_a | n \rangle \langle n | J_b | m \rangle (f_m - f_n) e^{\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}}. \quad (2.80)$$

Uma expressão semelhante a aquela da aproximação de campo médio segue de

$$\chi_{ab}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} K_{ab}(t) e^{i(\omega + i\epsilon)t} dt \quad (2.81)$$

com a substituição da equação (2.80), resultando:

$$\chi_{ab}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{m,n} \frac{\langle m|J_a|n\rangle \langle n|J_b|m\rangle}{E_n - E_m - \hbar(\omega + i\epsilon)} (f_m - f_n). \quad (2.82)$$

Estados excitados são os polos da susceptibilidade dinâmica, equação (2.82), e as flutuações podem causar transições entre estes estados. Os estados base (energias E_m) correspondem ao hamiltoniano não perturbado H_0 (de íon único). Para incorporar a influência de correlações de dois sítios, i e j , consideremos o hamiltoniano $H = H_1 + H_2$. Se N é o número de íons magnéticos, $H_1 = NH_0$ e o termo de dois-íons é

$$H_2 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} I_{(ij)} (J_i - \langle J \rangle) (J_j - \langle J \rangle). \quad (2.83)$$

Neste caso, a função retardada de Green para as componentes do momento angular total, $G_{ab}(ij, t) = \langle\langle J_a(i, t); J_b(j, 0) \rangle\rangle$ é introduzido para determinar as flutuações magnéticas a temperaturas finitas considerando todos os níveis de energia. A susceptibilidade pode ser calculada segundo

$$\bar{\bar{\chi}}(q, \omega) = \{1 - \bar{\bar{\chi}}(\omega) I(q)\}^{-1} \bar{\bar{\chi}}(\omega). \quad (2.84)$$

em que $I(q)$ é a transformada de Fourier da interação de dois-íons (a dupla linha indica um tensor cartesiano) [42].

2.9 Resistividade elétrica devida ao spin

Em uma teoria formal sobre dispersão de elétrons em um condutor magnético pode-se construir o tempo de relaxação, τ , para obter uma expressão para a resistividade elétrica ($\rho = \frac{1}{\tau} \frac{m}{ne^2}$). Para derivar uma expressão geral de τ se deve considerar a transferência de energia entre os elétrons dispersados e os centros dispersores. A dispersão pode ser devida a impurezas no material, o que fornece uma resistividade residual essencialmente independente da temperatura. A dispersão elétron-fônon fornece $\rho \propto T^5$ e $\rho \propto T$ para as regiões de baixas e altas temperaturas, respectivamente. A dispersão de elétrons de condução pelas distribuições iônicas de carga no material constitui um tipo de dispersão elástica. Como os tipos mencionados de dispersão dependem muito fracamente do campo magnético, e não são de nosso interesse, trataremos aqui o caso da dispersão por desordem de spin. Um dos primeiros trabalhos a abordar a dispersão de elétrons por spins de íons magnéticos é devido a Friedel e de Gennes [43]. A teoria considera a interação de troca entre o spin do elétron de condução e o spin do íon magnético e fornece

bons resultados acima de T_C . Os spins localizados da rede e orientados aleatoriamente sustentam a denominada resistividade por desordem de spin. Assim que o ordenamento começa (abaixo de T_C) a resistividade deve diminuir notadamente. Este modelo foi considerado por muitos autores para cálculos de dispersão magnética [44], [45] e anomalias na região crítica [46], [47]. Aqui adotamos um modelo desenvolvido por Ravishankar [48] para determinar a resistividade devido a dispersão por spin, $\rho(H, T)$.

$$\rho(H, T) = \rho_0^{mag} \times (\langle O_1^{-1} O_1^1 \rangle + \langle O_1^1 O_1^{-1} \rangle); \quad (2.85)$$

$$\langle AB \rangle = \sum_{m,n} \langle m|A|n \rangle \langle n|B|m \rangle f_m \frac{\beta(E_m - E_n)}{1 - e^{\beta(E_m - E_n)}}. \quad (2.86)$$

Se os estados magnéticos do sistema são conhecidos, as probabilidades de ocupação de cada estado (fatores de Boltzmann, f_m) e as probabilidades de transição (fatores de Fermi, $m \leftrightarrow n$) são determinadas. A parte operacional dá conta do mecanismo correspondente à dispersão dos elétrons de condução mediante sua relação com a transferência de energia entre estados, $m \leftrightarrow n$. A dispersão com spin-flip (inelástica) é calculada para $m \neq n$. A equação (2.85) é válida quando a direção da corrente coincide com a do campo molecular (eixo z) sendo os operadores definidos como: $O_1^1 \equiv -J_+/\sqrt{2}$ e $O_1^{-1} \equiv J_-/\sqrt{2}$, tendo sido aplicada para comparar com outros mecanismos de dispersão [49] e para comparar a magnetoresistividade com a variação de entropia magnética [50]. Para incorporar a influência dos efeitos de correlação, ao menos parcialmente, podemos usar a equação (2.85) com o esquema de níveis do hamiltoniano de dois-íons. Isto leva em consideração uma medida da dispersão devido a flutuações de curto alcance no ordenamento de spins.

3 Estado da arte

A interação de troca de Heisenberg [37] entre os spins de um sistema magnético é um típico problema de muitos corpos. Para resolver esse problema uma das alternativas é reduzir o número graus de liberdade. Dentre as muitas tentativas para se construir uma teoria que melhor represente os dados experimentais, destaca-se as teorias do ferromagnetismo e antiferromagnetismo baseados no modelo de Heisenberg através do método desenvolvido por Bethe e Peierls para ligas binárias e aplicado por P. R. Weiss [26] e Li [51]. No entanto, os modelos propostos por P.R.Weiss e Li se mostravam pouco eficientes em baixas temperaturas, tanto em sistemas ferromagnéticos quanto em antiferromagnéticos. Em outras aproximações, Kubo usou o método de expansão da matriz densidade de um cristal ferromagnético [52], Weiss e Nakamura trataram pequenos clusters para introduzir o campo de auto-consistência [37] e Kikuchi usou um método combinatório [37]. Oguchi [37] propôs um método similar ao de Nakamura, no qual, o cluster considerado é menor que o de Bethe, mas não introduz um campo de auto-consistência, utiliza apenas a equivalência do valor esperado do momento magnético de todos os spins. Esse método é uma extensão natural da teoria de Weiss que considera primeiros vizinhos com operadores, \hat{S}_i e \hat{S}_j , respectivamente. O sistema é regido pelo hamiltoniano mostrado na equação (2.57).

No entanto, ao longo dos anos esse modelo foi aprimorado visando atender um maior número de sistemas. Com base nisso, alguns pesquisadores analisando a susceptibilidade magnética ou a capacidade térmica de um ferromagneto, por exemplo, sinalizaram para a necessidade da existência de uma interação de troca de ordem superior (uma interação biquadrática) tanto no ferromagneto de Ising quanto no de Heisenberg.

Em alguns isolantes magnéticos, a interação de troca biquadrática é apontada como um importante termo do hamiltoniano de spin (Harris e Owen (1963) [53], B. Rodbell e colaboradores 1963 [54], Rodbell e Owen (1964) [54], Birgeneau e colaboradores (1969) [55]).

Em 2009, Iwashita e colaboradores [56] reportaram um trabalho tratando das propriedades magnéticas e estrutura de spins em sistemas com interações entre até quatro spins. Trabalhos mais recentes mostram propriedades termodinâmicas para pares de spins no ferromagneto de Heisenberg usando o modelo de Oguchi [57], [58], [59]. N. P. Konstantinidis [60], em 2016, mostrou a influência do termo de troca biquadrático na resposta magnética de icosaedros ferromagnéticos.

Além da interação de troca biquadrática outras modificações foram feitas no modelo de Oguchi. Trabalhos como o de Jon Aksamit em 1980 [61], Murat Mert (2015-2016) [57], [59], [62] e Aycan Özkan em 2016 [63] apontam uma interação de troca diferente entre primeiros (I_1) e segundos vizinhos (I'_1). Outros trabalhos chamam a atenção para a necessidade de inserir um termo de anisotropia uniaxial. A anisotropia uniaxial (D) foi proposta por Blume [64] e Capel [65] em 1966, separadamente, dando origem ao modelo de Blume-Capel. Este modelo, de bastante interesse, é basicamente a generalização do modelo de Ising [31]. Outros modelos tem sido desenvolvidos para tratar moléculas, polímeros, estruturas bidimensionais e, em geral, diferentes topologias. Podemos mencionar, por exemplo, o modelo de Ising para uma rede triangular com três interações de spins (o modelo de Baxter- Wu) [66], [67].

3.1 Estudos do efeito magnetocalórico

Segundo Szalowski e colaboradores [68], o emprego da aproximação de pares para tratar de efeitos magnetocalóricos só tem sido reportado a partir do ano 2011. Inicialmente junto ao termo Zeeman, apenas um parâmetro foi considerado: a integral de troca anisotrópica entre os vizinhos mais próximos.

Desde então, a entropia como função do campo magnético tem sido reportada em estudos baseados em diferentes aproximações e mencionaremos algumas delas.

Em continuação ao apresentado na seção 2.8, temos na aproximação de campo médio

$$\hat{H}_0 = -S_i^z I_{(0)} \langle S^z \rangle, \quad (3.1)$$

em ausência de campo e ignorando o termo $I_{(0)} \langle S^z \rangle^2$.

$\langle S^z \rangle$ é determinado pela equação auto-consistente:

$$\langle S^z \rangle = \frac{\sum_{M=-S}^S M e^{\beta M I_{(0)} \langle S^z \rangle}}{\sum_{M=-S}^S e^{\beta M I_{(0)} \langle S^z \rangle}}. \quad (3.2)$$

Correlações transversais influenciam a média térmica de $\langle S^z \rangle$ como mostrado por Qin Wei e colaboradores [69]

$$\langle S_i^- S_i^+ \rangle = 2\langle S^z \rangle \Phi, \quad (3.3)$$

em que

$$\Phi = \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{e^{\beta E_q} - 1}, \quad (3.4)$$

com $E_q = 2\langle S^z \rangle [I_{(0)} - I_{(q)}] + \mu_B H$.

Introduzindo termos dependentes da correlação transversal os pesquisadores mostram que as curvas de entropia $S(T)$ diminuem em relação às correspondentes ao campo médio (para os mesmos valores de campo aplicado).

Gülistan Mert [57] considera o ferromagnetismo de Heisenberg $S=1/2$ com integrais de troca para os primeiros e segundos vizinhos mais próximos na aproximação de pares e determina a entropia convencional como definido na subseção 2.1.1.

Indo mais além da metodologia de Qin Wei, Alvarez e colaboradores [70] estendem o trabalho de Per Bak [71] sobre excitações magnéticas em compostos RAl_2 (R: terra-rara). A metodologia usada é descrita na teoria de resposta linear detalhada na referência [42]. O hamiltoniano, que contém o termo de troca, Zeeman e de campo cristalino cúbico é dividido em uma parte de íon-único e uma outra de dois-íons. A energia interna do hamiltoniano de íon-único é $U_1 = \sum_{n=0}^{2J} E_n f_n$. A correspondente de dois-íons é $U_2 = -\frac{1}{2N} \sum_q I_{(q)} (S_{-+} + S_{zz})$ em que S_{ab} é dada pela equação (2.79) trocando-se $\chi''_{ab}(\omega)$ pela susceptibilidade generalizada $\overline{\chi_{ab}}(q, \omega)$ obtida da equação (2.84).

Recentemente, tem despertado interesse a variação de entropia magnética no caso de spin misto. Por exemplo, Ping Xu e Du [72] reportaram o caso $S_i = 1$, $S_j = 2$ com termo de anisotropia uniaxial, tendo o cuidado de calcular a variação de entropia através da relação de Maxwell.

Para um ferromagneto, tratado com um paramagneto sujeito a um campo de troca constante, $\Delta S(T)$ obtido pela diferença de entropias convencionais (com campo H_i e H_f) equivale a aquela obtida pela relação de Maxwell. Porém, este não é necessariamente o caso quando o parâmetro de troca depende das variáveis externas [73].

Como exemplo, consideremos $H = -IS_i^z S_j^z - a(S_i^z + S_j^z)$ com $a \equiv I(z-1) \langle S^z \rangle + g\mu_B H$ representando o campo efetivo [16]. Neste caso a energia média será:

$$\langle E \rangle = -\frac{\langle S_i^z S_j^z \rangle}{\langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle} \eta_1 M^2 - \frac{1}{2} \eta M^2 - HM = -\frac{1}{2} \eta_0(T, H) M^2 - HM. \quad (3.5)$$

Neste caso, foi mostrado que além da contribuição convercional $\Delta S(T)^c$, a variação da entropia magnética induzida pelo campo magnético tem uma contribuição adicional [73]

$$\Delta S(T)^e = \int_{H_f}^{H_i} M \left(\frac{\partial \eta_0}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta_0}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) \quad (3.6)$$

e

$$\Delta S(T)^{Maxwell} = \Delta S^c(T) + \Delta S^e(T). \quad (3.7)$$

Assim, dependendo do sinal de $\Delta S^e(T)$ é possível obter um valor maior ou menor que $\Delta S(T)^c$ ao longo da faixa de temperaturas.

3.2 Estudos dos efeitos magnéticos

O efeito das correlações de spin na resistividade elétrica em intermetálicos de terras-raras vêm sendo estudado por muitos autores. Por exemplo na referência [74] é mostrada a inclinação negativa da contribuição magnética à resistividade $\rho(T)$ acima de T_C , induzida pelas correlações de spin.

Outro estudo de interesse é o comportamento da magnetização nas proximidades do ponto crítico. Mediante o emprego de técnicas computacionais, Aycon Özkan [63] tem realizado cálculos para o modelo de Ising no ferrimagneto de spin misto $S_i = 3$, $S_j = 3/2$ em rede quadrada ($L \times L$) com anisotropia de íon-único em cada sub-rede. O sistema considerado exibe transição de fase ($i \leftarrow P$) de segunda ordem para determinados valores do parâmetro D_i (com $D_j=0$). Da relação de potência e usando teoria de escala de tamanho finito (com L até 256) determinaram $\alpha = \alpha' = 0$, $\beta = 0,125$, $\beta' = 0,875$, $\gamma = \gamma' = 1,75$.

As curvas $M \times H$ em baixíssimas temperaturas também exibem comportamento diferenciado. Usando a técnica da matriz de transferência, E. Aydner e C.Akyüz [75] estudaram os platôs magnéticos no antiferromagneto unidimensional de spin 1 em presença de anisotropia de íon-único. A existência de $2S + 1 = 3$ platôs foi atribuída à coexistência da interação antiferromagnética, $S_i^z S_{i+1}^z$, e a anisotropia de íon-único. Os platôs das curvas $M \times H$ ocorrem em diferentes dimensionalidades. Experiências de desmagnetização adiabática na região de sub-Kelvin ($\sim 200mK$) realizadas por Sherples e

colaboradores [76] com moléculas nano-magnéticas (zero-dimensional) que contém em sua constituição clusters de $Gd_7(OH)_6A$ de spin $7/2$ (A , representa os demais constituintes da molécula) mostraram a existência de um grande número de platôs magnéticos. Os cálculos foram realizados para duas regiões de campos magnéticos considerando o hamiltoniano de Heisenberg:

$$\hat{H} = - \sum_{n=1}^5 I_1 \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n+1} - I_1 \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6 - \sum_{n=1}^6 I_2 \hat{S}_n \cdot \hat{S}_7 - g\mu_B H \sum_{n=1}^7 \hat{S}_n, \quad (3.8)$$

em que S_1, \dots, S_6 ocupam os vértices de um hexágono e S_7 a posição central. A diagonalização de uma matriz de dimensão $(2S+1)^7 = 8^7$ requer métodos especiais.

No caso de spin misto $S_i = 9/2$, $S_j = 7/2$ a dimensão da matriz é $(2S_i+1)(2S_j+1) = 80$ (considerando a interação de apenas primeiros vizinhos na aproximação de pares) e a diagonalização da matriz 80×80 pode ser realizada através de métodos numéricos simples.

3.3 Estudos de acoplamento magneto-elétrico

É bem conhecido que a eletricidade e o magnetismo estão intimamente relacionados. Nos materiais, grandezas associadas a estes conceitos mostram que tais relações podem-se apresentar de diferentes formas. Um assunto de interesse é a similaridade existente entre as curvas da variação de entropia magnética e as de resistividade elétrica induzidas pelo campo magnético. Muitos exemplos podem ser encontrados na literatura, no caso dos dialuminatos de terras raras (RAI_2) uma construção desta relação pode ser encontrada na referência [50]. Como os materiais, em particular os magnéticos metálicos, não são rígidos mas apresentam elasticidade, pode-se esperar que a estrição devida à polarização magnética (elétrica) influencie o comportamento elétrico (magnético). Outros mecanismos relacionando as respostas elétrica-magnética podem estar envolvidos.

Na última década, o interesse pelos materiais multiferróicos e magnetoelétricos tem ganhado um renovado interesse, devido à possibilidade de combinar os parâmetros de ordem magnético e elétrico para potenciais aplicações (spintrônica, memórias RAM, etc.). Multiferróicos exibem simultaneamente duas ou mais fases ordenadas: elétricas, magnéticas, elásticas. Melvin M.Vopson [77] ilustra de forma excelente os diferentes efeitos térmicos com a possibilidade dos materiais multiferróicos apresentarem um efeito multicalórico (vide figura (3.1)).

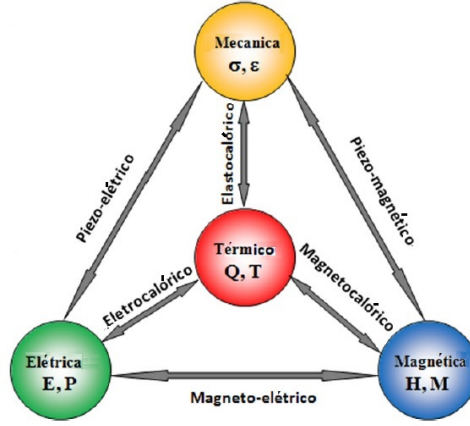


Figura 3.1: Diagrama esquemático dos efeitos térmicos nos multiferróicos. σ, ϵ : Força elástica-deformação; H, M : Campo magnético- magnetização; E, P Campo elétrico- polarização elétrica.

O efeito magnetoelétrico, isto é, a indução de magnetização (polarização) por um campo elétrico (magnético) tem sido verificado no antiferromagneto CrO_3 e a influência das correlações magnéticas tem sido sugeridas nos compostos $NaMnGe_2O_6$, $LiFeSi_2O_6$ e $NaFeSi_2O_6$ [78].

No caso da perovskita $Eu^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$, o movimento atômico correspondente a um modo fônon-mole tem sido associado a uma transição ferroelétrica de energia na ordem de 10 meV [79]. Esta energia é comparável ao efeito de um campo magnético sobre os íons magnéticos do Eu^{2+} ($S = 7/2$). Ao aplicar um campo magnético os spins adotam uma orientação antiferromagnética perpendicular ao campo. Ao aumentar a intensidade do mesmo, há uma rotação progressiva até ser atingido um ordenamento ferromagnético. Foi constatado também que a constante dielétrica decresce com o ordenamento AFM e cresce com o ordenamento FM induzido pelo campo. Em consequência é sugerido que o comportamento da constante dielétrica é dominado pela correlação de spin $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ estabelecendo-se a relação.

$$\epsilon(T, H) = \epsilon_0(T)[1 + \alpha \langle S_i \cdot S_j \rangle], \quad (3.9)$$

em que $\epsilon_0(T)$ é a constante dielétrica em ausência de correlação e α é uma constante.

4 Metodologia de pesquisa

4.1 Rotina computacional

Para a obtenção dos resultados nesta tese, foram feitos cálculos de grandezas termodinâmicas e de resistividade elétrica considerando o hamiltoniano de campo médio, Ising e Heisenberg com base na aproximação de Oguchi.

Inicialmente realizamos estudos de diferentes tipos de hamiltonianos que foram construídos baseados nessa aproximação [25, 80–83]. Como foi mostrado na seção 2.6.4, o modelo de aproximação de pares ou modelo de Oguchi foi desenvolvido para melhorar a teoria de campo médio. O modelo mais simples inclui um cluster de dois spins, como sendo um par de spins de primeiros vizinhos selecionados, e assume que o par é acoplado ao resto dos vizinhos por um campo efetivo proporcional à magnetização [57]. Estudamos analiticamente o modelo para pares de spins iguais ($S_i = S_j$) e spins mistos ($S_i \neq S_j$) utilizando os hamiltonianos de Campo médio, Ising e Heisenberg. Para esses dois últimos foi considerado o termo biquadrático, anisotropia uniaxial e as contribuições dos primeiros e segundos vizinhos. Tais estudos analíticos são relativamente fáceis de realizar para pequenos valores de spin ($1/2, 1, 3/2, 2$). Porém, para valores maiores de spins a complexidade aumenta e é melhor recorrer a métodos numéricos.

Para tal, desenvolvemos rotinas computacionais usando o software Wolfram Mathematica 7, especificamente para a construção das matrizes e testes de diagonalização. Posteriormente elaboramos os programas de cálculo através de um software mais eficiente, em termos de velocidade de processamento, Fortran 77 (Compaq Visual Fortran Professional Edition 6.1.0). A necessidade desta migração é por conta das dimensões das matrizes envolvidas. Por exemplo, se estivermos analisando a interação entre um par de vizinhos $S_i = S_j = 15/2$, como as projeções possíveis por spin é 16, resultará em uma matriz de ordem 256×256 . Na figura 4.1 mostramos esquematicamente a rotina computacional desenvolvida para o cálculo das variáveis termodinâmicas e da contribuição magnética a resistividade elétrica.

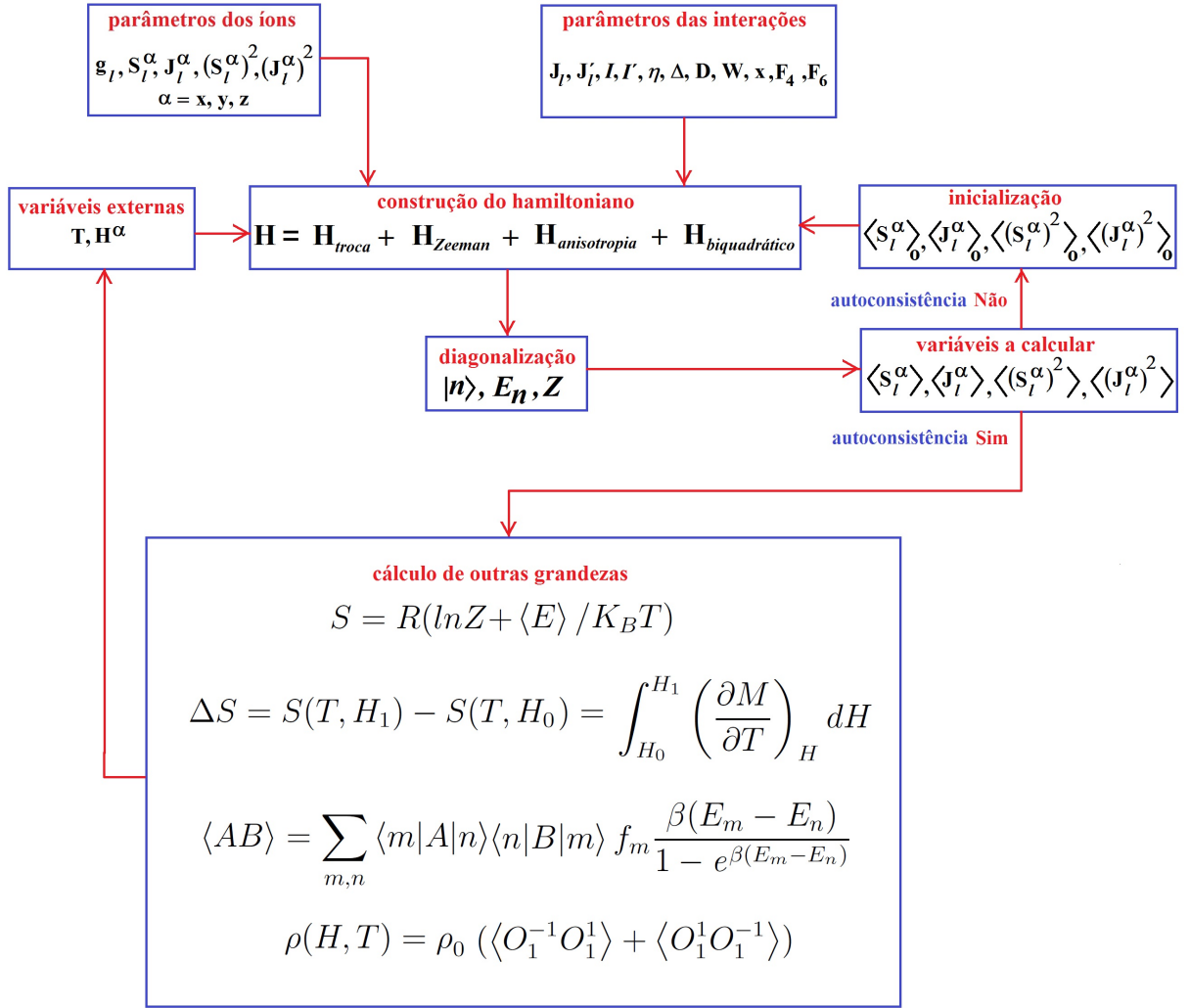


Figura 4.1: Rotina computacional utilizada para o cálculo das grandezas termodinâmicas e da resistividade elétrica.

O hamiltoniano é construído com as componentes cartesianas das matrizes do momento angular por cada sítio, de seus quadrados e produtos de matrizes para o campo cristalino. Os parâmetros das interações são escolhidos adequadamente ou obtidos da literatura para compostos bem caracterizados. Dadas as variáveis externas (temperatura e componentes cartesianas de campo magnético) são introduzidos valores de teste iniciais (médias dos momentos angulares e de seus quadrados, se for o caso) com os quais o hamiltoniano resulta numérico e é então diagonalizado. Com auxílio dos autovalores e autovetores, são calculadas as médias dos momentos angulares e de seus quadrados se necessário. A diferença entre os valores calculados e os valores de teste deve ser menor de $\delta = 10^{-5}$ ou 10^{-6} (limitado pelos tempos de processamento aceitáveis) para considerar os cálculos válidos. Se este critério não é satisfeito, os valores calculados são os

novos valores de teste. A convergência é mais lenta ao redor da temperatura de transição sobretudo ao se aproximar de T_C . A rotina computacional foi implementada em Fortran 77 sendo o código Householder-bisection-inverse iteration method a sub-rotina principal para diagonalização. Raramente a convergência entra em um ciclo oscilante sem atenuação inviabilizando o cálculo para determinados parâmetros.

4.2 Operadores de spin

Como exposto anteriormente, o passo inicial para o nosso estudo é a construção das matrizes dos operadores de spin. Nessa seção será mostrado como escrever os operadores na forma matricial. Para isso será considerado um par de spins $S_i = 3/2$ e $S_j = 1/2$.

Definimos a base padrão:

$$\{|S_i m_i\rangle | S_j m_j\rangle\} = \{|\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle\}.$$

ou na forma compacta:

$$\{|m_i, m_j\rangle\} = \{|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}.$$

Como é bem conhecido, os operadores S_l^α ($\alpha = z, +, -$); ($l = i, j$) agem segundo:

$$S_i^z |m_i, m_j\rangle = m_i |m_i, m_j\rangle; \quad (4.1)$$

$$S_j^z |m_i, m_j\rangle = m_j |m_i, m_j\rangle; \quad (4.2)$$

$$S_i^\pm |m_i, m_j\rangle = \sqrt{(s_i \mp m_i)(s_i \pm m_i + 1)} |m_i \pm 1, m_j\rangle; \quad (4.3)$$

$$S_j^\pm |m_i, m_j\rangle = \sqrt{(s_j \mp m_j)(s_j \pm m_j + 1)} |m_i, m_j \pm 1\rangle. \quad (4.4)$$

$$(4.5)$$

De onde $S^\pm = S_x \pm iS_y$, de modo que:

$$S^x = \frac{S^+ + S^-}{2} \quad (4.6)$$

$$S^y = \frac{S^+ - S^-}{2i} \quad (4.7)$$

A representação matricial das componentes cartesianas dos operadores de spins para

cada sítio (i, j) resultam, então:

$$S_i^x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_i^y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_i^z = \begin{bmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{bmatrix}$$

$$S_j^x = \begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_j^y = \begin{bmatrix} 0 & -i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i/2 & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_j^z = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

As matrizes definidas terão sempre dimensão $(2S_1 + 1)(2S_2 + 1)\dots(2S_l + 1)$, onde l é o número de sítios que definem o hamiltoniano.

No exemplo tratado anteriormente, um sítio com spin $S_i = 3/2$ e outro sítio com spin $S_j = 1/2$, definem matrizes de ordem 8×8 quando apenas vizinhos mais próximos são considerados. Em geral, quando l spins são considerados (o íon central e primeiros e/ou segundos vizinhos), cada spin possui seu sub-espço de Hilbert, que compõe uma parte do espaço total. Para expandir esse sub-espço é necessário utilizar o esquema abaixo [30]:

$$S_{1u} = S_{u(1)} \otimes I_{(2)} \otimes I_{(3)} \otimes \dots \otimes I_{(l)}$$

$$S_{2u} = I_{(1)} \otimes S_{u(2)} \otimes I_{(3)} \otimes \dots \otimes I_{(l)}$$

.

.

.

$$S_{lu} = I_{(1)} \otimes I_{(2)} \otimes I_{(3)} \otimes \dots \otimes S_{u(l)}, \quad (4.8)$$

onde $u = x, y, z$ e os sub-escritos correspondem aos respectivos sub-espços, $I_{(l)}$ representa

o operador identidade no espaço l . Após realizar o produto tensorial para os l spins e suas três componentes, pode-se realizar as operações algébricas com cada spin individual, já que agora todas as matrizes tem a mesma dimensão.

Neste trabalho, diferentes tipos de hamiltonianos de spins foram estudados, desde os mais simples (campo médio) até os mais complexos (Heisenberg com interação biquadrática e bilinear, considerando interações entre primeiros e segundos vizinhos e anisotropia de campo cristalino).

O hamiltoniano generalizado e mais complexo é o de Heisenberg, construído a partir da equação (2.48) e simplificado, neste estudo, com base na aproximação de Oguchi. Incluímos interações com os primeiros e segundos vizinhos mais próximos, anisotropia de troca (Δ) e uniaxial (D) assim como interações bilinear e biquadrática. Deste modo, o hamiltoniano que leva em consideração as interações citadas anteriormente resulta em:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -J_1(S_i \cdot S_j) - J_2(S_i \cdot S_k) - J'_1(S_i \cdot S_j)^2 - J'_2(S_i \cdot S_k)^2 - a_1 S_i^z - \\ & a_2 S_j^z - a_3 S_k^z - b_1 (S_i^z)^2 - b_2 (S_j^z)^2 - b_3 (S_k^z)^2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

com:

$$S_i \cdot S_j = S_i^z S_j^z + (1 - \Delta)(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)$$

$$S_i \cdot S_k = S_i^z S_k^z + (1 - \Delta)(S_i^x S_k^x + S_i^y S_k^y)$$

sendo $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ e $\langle S_i \cdot S_k \rangle$ os operadores que originam as correlações de spins e levam em consideração interações de curto alcance. As interações de longo alcance são levadas em consideração pelos termos de campo efetivo: a_1 , a_2 e a_3 .

$$a_1 = J_1(z_1 - 1)\langle S^z \rangle + J_2(z_2 - 1)\langle S^z \rangle + H$$

$$a_2 = J_1(z_1 - 1)\langle S^z \rangle + h$$

$$a_3 = J_2(z_2 - 1)\langle S^z \rangle + h$$

$$b_1 = J'_1(z_1 - 1)\langle (S^z)^2 \rangle + J'_2(z_2 - 1)\langle (S^z)^2 \rangle + D$$

$$b_2 = J'_1(z_1 - 1)\langle (S^z)^2 \rangle + D$$

$$b_3 = J'_2(z_2 - 1)\langle (S^z)^2 \rangle + D$$

- H é o campo externo, $\Delta=0$ e 1 para os casos de Heisenberg e Ising, respectivamente;
- z_1 e z_2 são os números de coordenações dos primeiros e segundos vizinhos, respectivamente;
- J_1 e J_2 são as interações de troca bilinear entre o íon central e seus primeiros e segundos vizinhos, respectivamente;

- J'_1 e J'_2 são as interações de troca biquadrática entre o íon central e seus primeiros e segundos vizinhos, respectivamente;

A magnetização por spin (M) está relacionada com o valor esperado de S^z , $M = g\mu_b \langle S^z \rangle$, que é calculado auto-consistentemente pela equação (2.59) (para interações do íon central e seus primeiros vizinhos) e (2.61) (para interações do íon central e seus primeiros e segundos vizinhos).

Através do programa descrito no diagrama 4.1 é possível calcular o valor esperado, por spin, nas direções x , y e z . No caso de considerar apenas primeiros vizinhos, quando se trata de spins iguais ($S_i = S_j$) teremos $\langle S_i^z \rangle = \langle S_j^z \rangle$.

Se os spins são diferentes ($S_i \neq S_j$), neste caso, consideramos duas sub-redes: a rede A é composta dos spins S_i e a rede B é composta dos spins S_j . Evidentemente, a magnetização nas sub-redes apresentarão valores diferentes, sendo calculados a partir de:

$$\langle S_A^z \rangle = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h_i} \quad (4.10)$$

$$\langle S_B^z \rangle = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h_j}, \quad (4.11)$$

onde Z corresponde a função de partição do sistema, $h_i = J_1(z-1)\langle S_B^z \rangle$ e $h_j = J_1(z-1)\langle S_A^z \rangle$, com z sendo o número de primeiros vizinhos (campo externo pode ser incluso).

Para ambas as situações descritas anteriormente, a energia interna e a capacidade calorífica podem ser finalmente calculados. A variação de entropia magnética (ΔS) foi calculada através da relação de Maxwell (2.19) ou por diferença das entropias convencionais, quando for o caso.

5 Resultados e discussões

Apesar da teoria de campo médio (TCM) ser útil na análise de alguns sistemas magnéticos, a mesma, por se tratar de uma média não leva em consideração as correlações de curto alcance, por exemplo, que são de fundamental importância sobretudo na região de transição de fase. Com a finalidade de melhorar a TCM, Oguchi desenvolveu o método de aproximação de pares, adotado em nosso estudo (subseção 2.6.4). Muitos hamiltonianos são investigados utilizando o método de aproximação de Oguchi, na literatura é possível encontrar trabalhos que consideram interações entre pares de n -vizinhos mais próximos, entretanto, poucos são os trabalhos que abordam propriedades magnetotérmicas [68] e ainda menos que faz menção às propriedades de transporte.

Os hamiltonianos usados nas análises do presente trabalho levaram em consideração dois casos, interação entre vizinhos com mesmo momento magnético ($S_i = S_j$) e interação entre spins mistos ($S_i \neq S_j$). Inicialmente serão mostrados os resultados para spins iguais ($S_i = S_j$), para diferentes hamiltonianos, em uma rede cúbica simples, considerando as interações entre os primeiros e segundos vizinhos (seção 5.1). Tais análises foram feitas com auxílio do método descrito no capítulo 4. Nas seções 5.2 e 5.3, respectivamente, serão mostrados resultados das análises para sistemas reais RAl_2 e $LaMnO_3$. Na seção 5.4 serão mostrados os resultados das análises considerando interações entre spins diferentes ($S_i \neq S_j$).

5.1 Aplicação em sistemas de spins

5.1.1 Consideração de primeiros vizinhos. Caso $S_i = S_j = 1$.

Apesar do sistema de spins $S_{i,j} = 1$, na aproximação de pares, ser considerado por vários autores, o mesmo não foi totalmente explorado. A seguir reconsideraremos este sistema, corrigindo algumas discrepâncias que detectamos e discutiremos alguns resultados inéditos. As interações de troca bilinear e biquadrática serão assumidas para um par de

spins mais próximos. Consideraremos o parâmetro de troca bilinear $J_1 = 0,0862$ meV. Também será considerada como base padrão:

$$\{S_i^z, S_j^z\} = |1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 1\rangle, |0, 0\rangle, |0, -1\rangle, |-1, 1\rangle, |-1, 0\rangle, |-1, -1\rangle .$$

Nessa base o hamiltoniano de Heisenberg ($\Delta = 0$) adota a forma:

$$\hat{H} = -J_1(S_i \cdot S_j) - J'_1(S_i \cdot S_j)^2 - a(S_i^z + S_j^z) - b((S_i^z)^2 + (S_j^z)^2), \quad (5.1)$$

em que $a = J_1(z - 1)\langle S^z \rangle + h$ e $b = J'_1(z - 1)\langle (S^z)^2 \rangle$. O hamiltoniano tem a seguinte representação matricial:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} & 0 & H_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} & 0 & H_{35} & 0 & H_{37} & 0 & 0 \\ 0 & H_{42} & 0 & H_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{53} & 0 & H_{55} & 0 & H_{57} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{66} & 0 & H_{68} & 0 \\ 0 & 0 & H_{73} & 0 & H_{75} & 0 & H_{77} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{86} & 0 & H_{88} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{99} \end{bmatrix}$$

com

$$\begin{aligned} H_{11} &= -2a - 2b - J_1 - J'_1 \\ H_{22} &= H_{44} = -a - b - (1 - \Delta)^2 J'_1 \\ H_{33} &= -2b + J_1 - J'_1 - (1 - \Delta)^2 J'_1 \\ H_{55} &= -2(1 - \Delta)^2 J'_1 \\ H_{66} &= a - b - J'_1(1 - \Delta)^2 \\ H_{77} &= -2b + J_1 - J'_1 - J'_1(1 - \Delta)^2 \\ H_{88} &= a - b - J'_1(1 - \Delta)^2 \\ H_{99} &= 2a - 2b - J_1 - J'_1 \\ H_{24} &= H_{42} = H_{68} = H_{86} = -(1 - \Delta)J_1 \\ H_{35} &= H_{53} = -(1 - \Delta)(J_1 - J'_1) \\ H_{37} &= H_{57} = H_{73} = H_{75} = -(1 - \Delta)^2 J'_1 \end{aligned}$$

Se considerarmos a base padrão do spin total ($S = S_i + S_j$): $\{|(S \ S_z)\rangle\} = \{|(2 \ 2)\rangle, |(2 \ 1)\rangle, |(2 \ 0)\rangle, |(2 \ -1)\rangle, |(2 \ -2)\rangle, |(1 \ 1)\rangle, |(1 \ 0)\rangle, |(1 \ -1)\rangle, |(0 \ 0)\rangle\}$, usando os coeficientes da soma de momento angular (Clebsch-Gordan) teremos a equivalência:

$$\begin{aligned} |(2 \ 2)\rangle &\equiv |1 \ 1\rangle \equiv \frac{V_1}{|V_1|} \\ |(2 \ -2)\rangle &\equiv |-1 \ -1\rangle \equiv \frac{V_2}{|V_2|} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|(2\ 1)\rangle &\equiv \frac{|10\rangle+|01\rangle}{\sqrt{2}} \equiv \frac{V_4}{|V_4|} \\
|(2\ -1)\rangle &\equiv \frac{|0-1\rangle+|-10\rangle}{\sqrt{2}} \equiv \frac{V_5}{|V_5|} \\
|(1\ 1)\rangle &\equiv \frac{|10\rangle-|01\rangle}{\sqrt{2}} \equiv \frac{V_6}{|V_6|} \\
|(1\ -1)\rangle &\equiv \frac{|0-1\rangle-|-10\rangle}{\sqrt{2}} \equiv \frac{V_7}{|V_7|}
\end{aligned}$$

Estes vetores (ψ) satisfazem $\hat{H}\psi = \lambda\psi$. Para determinar os autovalores correspondentes aos vetores de spin total com projeção nula ($|(0\ 0)\rangle$, $|(1\ 0)\rangle$, $|(2\ 0)\rangle$) é construída a matriz 3×3 com os elementos de matriz do hamiltoniano. Para estes vetores temos

$$\begin{aligned}
|(1\ 0)\rangle &\equiv \frac{|1-1\rangle-|-11\rangle}{\sqrt{2}} \equiv \frac{V_3}{|V_3|} \\
|(0\ 0)\rangle &\equiv \frac{|1-1\rangle-|00\rangle+|-11\rangle}{\sqrt{3}} \equiv \frac{V_8}{|V_8|} \\
|(2\ 0)\rangle &\equiv \frac{|1-1\rangle+2|00\rangle+|-11\rangle}{\sqrt{6}} \equiv \frac{V_9}{|V_9|}
\end{aligned}$$

Os autovalores resultantes são:

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= -2a - 2b - J_1 - J'_1; \\
\lambda_2 &= 2a - 2b - J_1 - J'_1; \\
\lambda_3 &= 2\sqrt{m} \sin\{\pi/6 - \frac{1}{3} \tan^{-1}(\frac{\sqrt{m^3 - n^2}}{n})\} - p/3; \\
\lambda_4 &= -a - b - (1 - \Delta)J_1 - (1 - \Delta)^2 J'_1; \\
\lambda_5 &= a - b - (1 - \Delta)J_1 - (1 - \Delta)^2 J'_1; \\
\lambda_6 &= -a - b + (1 - \Delta)J_1 - (1 - \Delta)^2 J'_1; \\
\lambda_7 &= a - b + (1 - \Delta)J_1 - (1 - \Delta)^2 J'_1; \\
\lambda_8 &= -2\sqrt{m} \sin\{\pi/2 - \frac{1}{3} \tan^{-1}(\frac{\sqrt{m^3 - n^2}}{n})\} - p/3; \\
\lambda_9 &= 2\sqrt{m} \sin\{(\pi/6 + \frac{1}{3} \tan^{-1}(\frac{\sqrt{m^3 - n^2}}{n}))\} - p/3;
\end{aligned} \tag{5.2}$$

Uma raiz cúbica, resultante do determinante da matriz 3×3 , mencionada anteriormente, fornece λ_3 , λ_8 e λ_9 em que:

$$m = \frac{-3q+p^2}{9}, \quad n = \frac{9pq - 27r - 2p^3}{54}$$

com:

$$\begin{aligned}
p &= -(-4b + 2J_1 - 2J'_1 - 4J'_1(1 - \Delta)^2) \\
q &= (2b - J_1 + J'_1)^2 - 2(J_1^2 + J_1J'_1 - 2J'_1(3b + J'_1))(1 - \Delta)^2 + 4J_1'^2(1 - \Delta)^4 \\
r &= 2(2b - J_1 + J'_1)(-J_1^2 + J_1J'_1 + 2J_1(b + J_1(1 - \Delta)^2))(1 - \Delta)^2
\end{aligned}$$

Os autovetores correspondentes (não completamente normalizados) são:

$$\begin{aligned}
V_1 &= \{1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}; \\
V_2 &= \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1\}; \\
V_3 &= \{0, 0, -1, 0, 0, 0, 1, 0, 0\}; \\
V_4 &= \{0, 1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0\}; \\
V_5 &= \{0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 1, 0\}; \\
V_6 &= \{0, -1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0\}; \\
V_7 &= \{0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 1, 0\}; \\
V_8 &= \{0, 0, 1, 0, \frac{-2b+J_1-J'_1+\sqrt{(2b-J_1+J'_1)^2+8(J_1-J'_1)^2(1-\Delta)^2}}{2(J_1-J'_1)(1-\Delta)}, 0, 1, 0, 0\}; \\
V_9 &= \{0, 0, 1, 0, -\frac{2b-J_1+J'_1+\sqrt{(2b-J_1+J'_1)^2+8(J_1-J'_1)^2(1-\Delta)^2}}{2(J_1-J'_1)(1-\Delta)}, 0, 1, 0, 0\}.
\end{aligned}$$

Passamos a considerar o modelo de Ising ($\Delta = 1$) para a mesma rede tratada anteriormente. Neste caso o hamiltoniano resulta:

$$\hat{H} = -J_1(S_i^z S_j^z) - J'_1(S_i^z S_j^z)^2 - a(S_i^z + S_j^z) - b((S_i^z)^2 + (S_j^z)^2), \quad (5.3)$$

em que $a = J_1(z-1)\langle S^z \rangle + h$ e $b = J'_1(z-1)\langle (S^z)^2 \rangle$. A representação matricial do hamiltoniano é:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{66} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{77} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{88} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{99} \end{bmatrix}$$

com

$$H_{11} = -2a - 2b - J_1 - J'_1$$

$$H_{22} = H_{44} = -a - b$$

$$H_{33} = H_{77} = -2b + J_1 - J'_1$$

$$H_{55} = 0$$

$$H_{66} = H_{88} = a - b$$

$$H_{99} = 2a - 2b - J_1 - J'_1$$

Os autovalores são dados por:

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= 0; \\
 \lambda_2 &= \lambda_3 = -a - b; \\
 \lambda_4 &= \lambda_5 = a - b; \\
 \lambda_6 &= -2a - 2b - J_1 - J'_1; \\
 \lambda_7 &= 2a - 2b - J_1 - J'_1; \\
 \lambda_8 &= \lambda_9 = -2b + J_1 - J'_1;
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

e os autovetores correspondentes são:

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \{0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0\}; \\
 V_2 &= \{0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0\}; \\
 V_3 &= \{0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}; \\
 V_4 &= \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0\}; \\
 V_5 &= \{0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0\}; \\
 V_6 &= \{1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}; \\
 V_7 &= \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1\}; \\
 V_8 &= \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0\}; \\
 V_9 &= \{0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0\};
 \end{aligned}$$

conformando uma estrutura canônica.

A figura 5.1 (a)-Heisenberg mostra a dependência entre $\langle S^z \rangle$ com a temperatura para diferentes valores de parâmetro de troca biquadrático J'_1 . Para os cálculos, foi considerada uma rede cúbica simples na aproximação de pares. Observamos que os resultados espontâneos de $\langle S^z \rangle$ para $T \rightarrow 0$ assume os valores de 0; 0,5; 0,75; 1 correspondentes ao estado fundamental definido pelos parâmetros, neste caso os valores de J'_1 . Os resultados obtidos foram comparados com os reportados por Iwashita e Satou em 1999 [84] e pode-se observar uma diferença entre as curvas. Ao investigar a causa da diferença nas curvas foi notada uma imprecisão nos cálculos dos autovalores, por parte desses autores, as correções foram realizadas e os autovalores mostrados na equação (5.2). Através dos valores corrigidos dos autovalores observamos que para os casos $J'_1 = -1,5J_1$ e $-1,75J_1$ as curvas apresentam reentrância. Este comportamento reentrante foi reportado por Bonfim e Obcemea [85] em cálculos baseados no método de Monte Carlo.

Os resultados dos cálculos de $\langle S^z \rangle$ para diferentes valores do acoplamento biquadrático são mostrados na figura 5.1 (b)-Ising, neste caso existe uma total concordância com os

resultados obtidos por Iwashita e Uryû [86]. Observamos que para campo e temperatura nulos têm-se $\langle S^z \rangle = 1$ para todos os valores de J'_1 considerados.

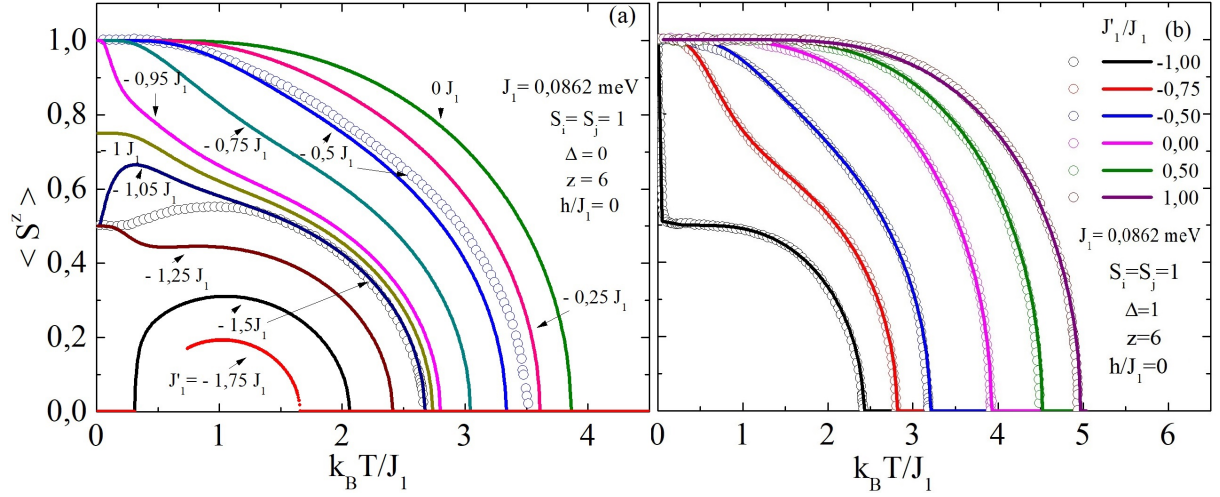


Figura 5.1: Dependência de $\langle S^z \rangle$ com a temperatura para o ferromagneto de Heisenberg (a) e Ising (b), para $S_i = S_j = 1$ e $J_1 = 0,0862$ meV. As linhas sólidas representam as curvas calculadas neste trabalho e os símbolos representam cálculos reportados por Iwashita e Satou (a), Iwashita e Uryû (b).

A continuação, fixamos valores de J'_1 e determinamos o efeito de pequenos campos na dependência das curvas de $\langle S^z \rangle$. Na figura 5.2 são mostradas as curvas de $\langle S^z \rangle$ para diferentes campos magnéticos, considerando o hamiltoniano de Heisenberg da equação (5.1), para $J'_1/J_1 = -1,5; -1,25; -1,0$ e 0 . Para $J'_1 = -1,5J_1$, na região de baixas temperaturas se observa um comportamento abrupto do valor esperado de S^z . Em uma faixa de temperatura entre 0 e 1,2 K, $\langle S^z \rangle$ cresce com o aumento da temperatura. O comportamento de $\langle S^z \rangle$ muda drasticamente segundo os valores de J'_1 considerados, como mostrado na figura 5.2. No caso em que $J'_1 \leq -J_1$ o estado fundamental torna-se instável havendo mudanças na configuração de spin. Os estados fundamentais são construídos com diferentes combinações dos vetores da base (exceto para o caso da figura 5.2 (d)) dependendo dos parâmetros. Uma análise semelhante foi reportada por Iwashita e Uryû [87] para o caso de spins $S = 5/2$.

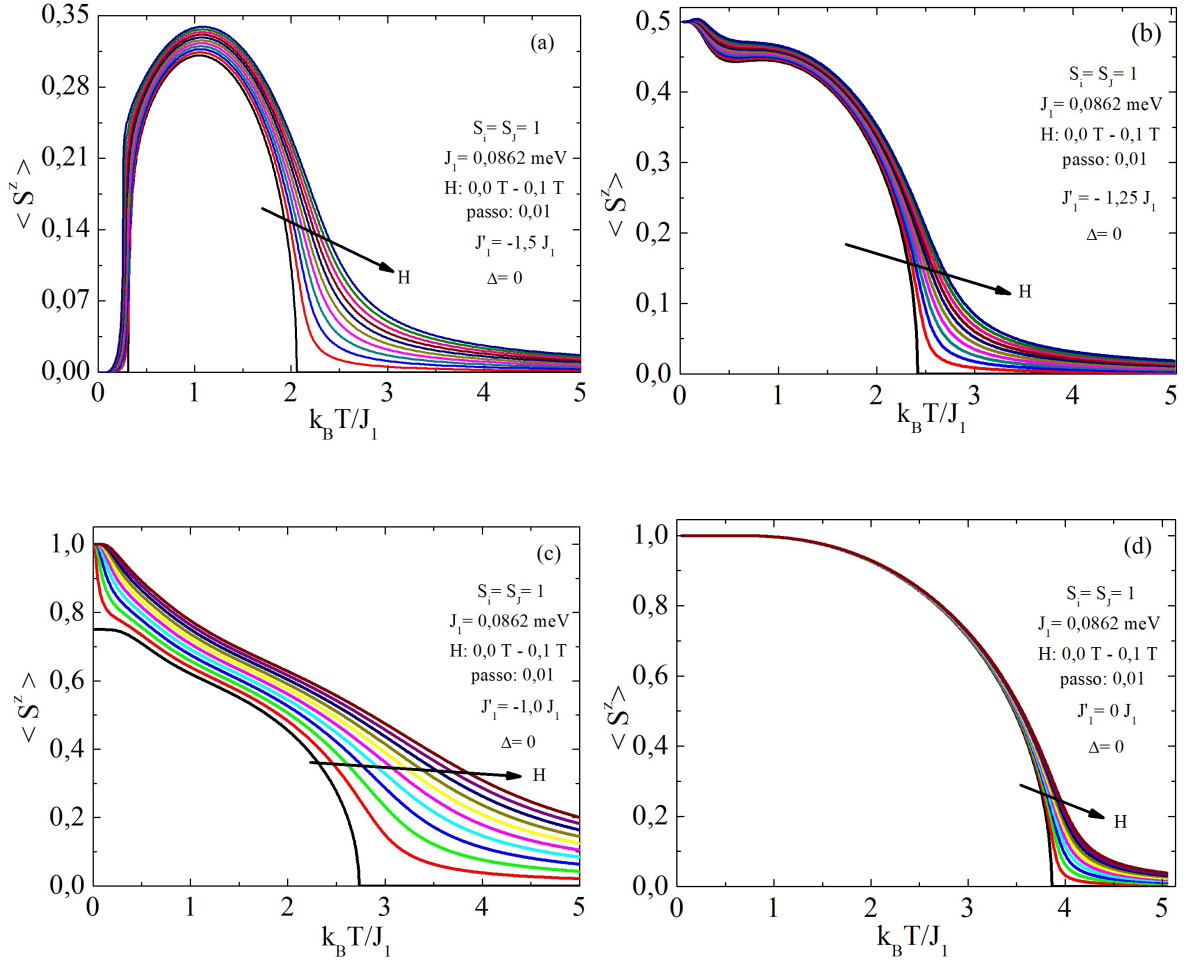


Figura 5.2: Dependência de $\langle S^z \rangle$ com a temperatura para o ferromagneto de Heisenberg, considerando $S_i = S_j = 1$, com interação de troca bilinear, $J_1 = 0,0862 \text{ meV}$, e biquadrática: $J'_1/J_1 = -1,5$ (a), $J'_1/J_1 = -1,25$ (b), $J'_1/J_1 = -1,0$ (c), $J'_1/J_1 = 0$ (d).

No caso $\Delta = 1$ (Ising) realizamos cálculos com base na equação (5.3), para $J'_1/J_1 = -1,2; -1,0; -0,95$ e $0,25$, sendo os resultados mostrados na figura 5.3. Assim como para o hamiltoniano de Heisenberg (figura 5.2), a magnetização espontânea sofre influência da integral de troca biquadrática, com o estado fundamental construído a partir de diferentes combinações dos vetores da base para $J'_1 < -J_1$ (figura 5.3 (a)). Nos demais casos, tem-se a saturação $\langle S^z \rangle = 1$ com estado fundamental comum para todos os valores de campo.

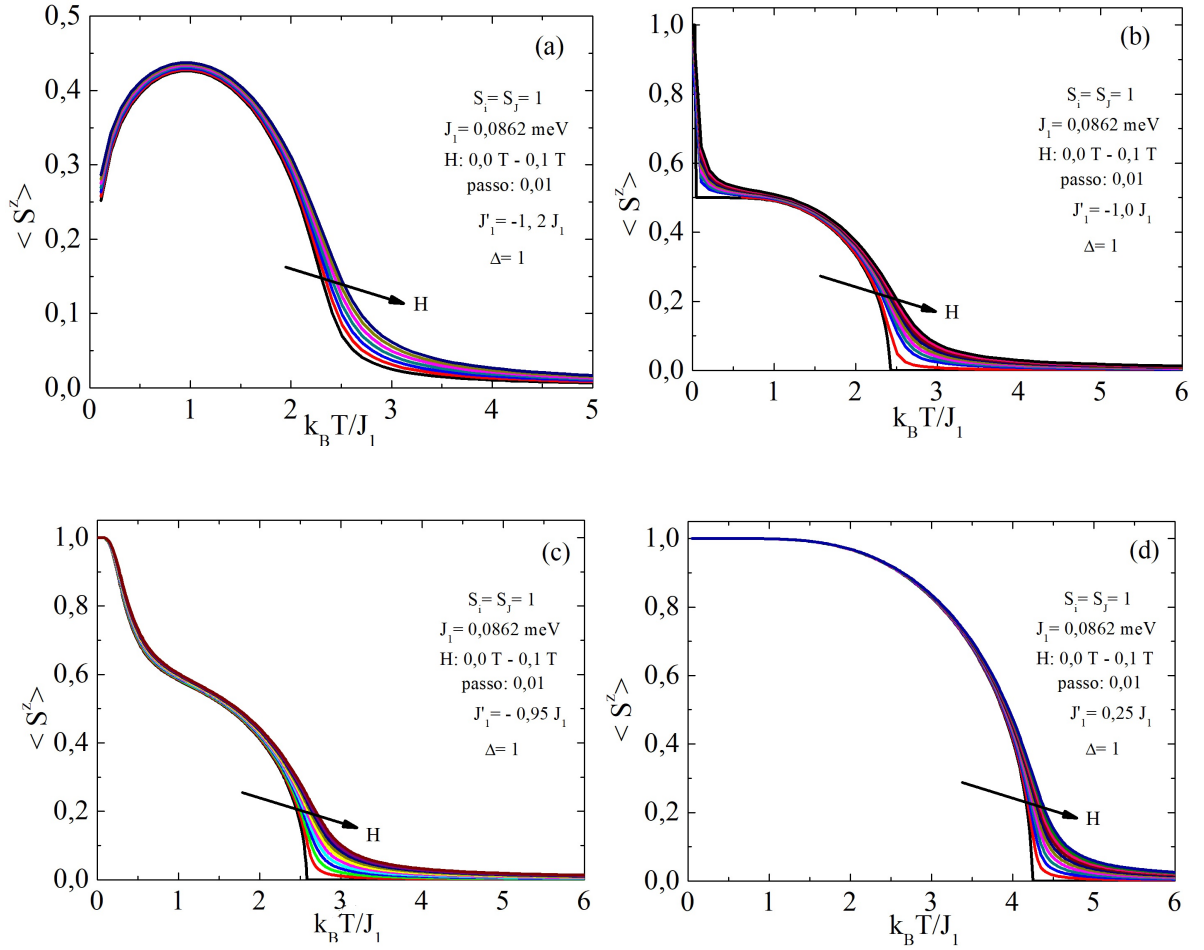


Figura 5.3: Dependência de $\langle S^z \rangle$ com a temperatura para o ferromagneto de Ising, considerando $S_i = S_j = 1$, com interação de troca bilinear ($J_1 = 0,0862 \text{ meV}$) e biquadrática: $J'_1/J_1 = -1,2$ (a), $J'_1/J_1 = -1,0$ (b), $J'_1/J_1 = 0,95$ (c), $J'_1/J_1 = 0,25$ (d).

É notável que a interação biquadrática pode alterar a configuração de spin no estado fundamental, de modo a modificar o valor espontâneo de $\langle S^z \rangle$ (figuras 5.1-5.3). Em materiais ferromagnéticos alguns valores de J'_1 podem alterar o tipo de transição de fase do material, de primeira para segunda ordem, conforme reportado em [87]. Para campo magnético nulo e $J'_1 = -J_1$, por exemplo, a magnetização assume, para T próximo de zero, o valor de 0,75 para o modelo de Heisenberg (Figura 5.2(c) e 5.3 (b)) e 1,0 para o modelo de Ising.

Para melhor entender o comportamento espontâneo de $\langle S^z \rangle$, determinamos a sua variação (a temperatura e campo nulo) em função da razão J'_1/J_1 . Os resultados, para o modelo de Heisenberg ($\Delta = 0$) são mostrados na figura 5.4, em que observamos descontinuidades para $J'_1/J_1 = -1,33$ e $-1,0$. Especificamente na região $-1,33 < J'_1/J_1 < -1$, $\langle S^z \rangle$ assume o valor de 0,5, já para $J'_1/J_1 > -1$ o valor assumido por essa grandeza é de 1, excepcionalmente em $J'_1/J_1 = -1$ o mesmo assume o valor de 0,75.

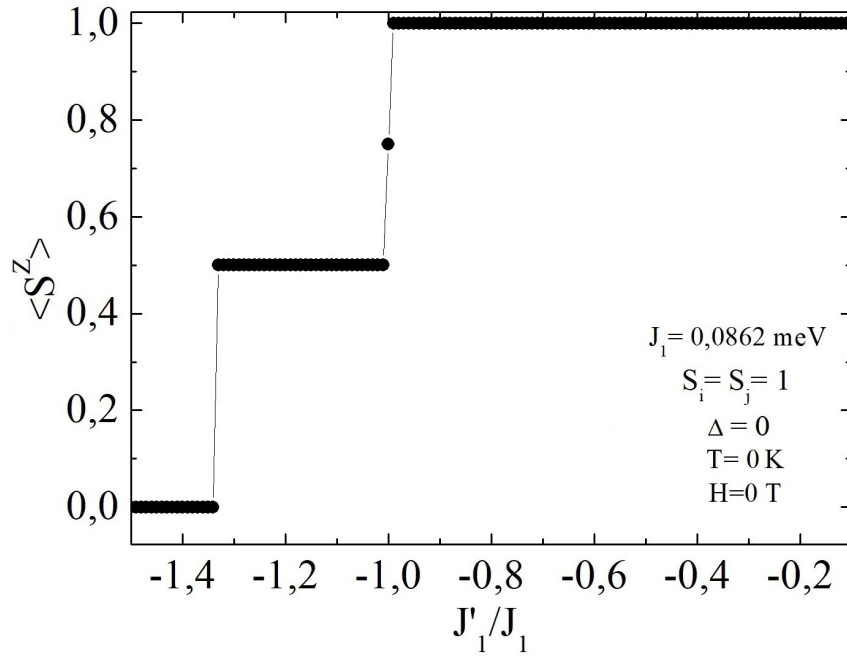


Figura 5.4: Curvas de $\langle S^z \rangle$ em função de J'_1/J_1 para $H = 0 \text{ T}$ e $T = 0 \text{ K}$ ($\Delta = 0$).

A mesma análise pode ser feita para o hamiltoniano de Heisenberg com $\Delta = 0,5$ (anisotropia de troca), os resultados podem ser observados na figura 5.5. Neste caso, como o par (\vec{S}_i, \vec{S}_j) gera momento de spin total 0, 1 e 2, são esperado os valores $\langle S^z \rangle = 0; 0,5; 1,0$.

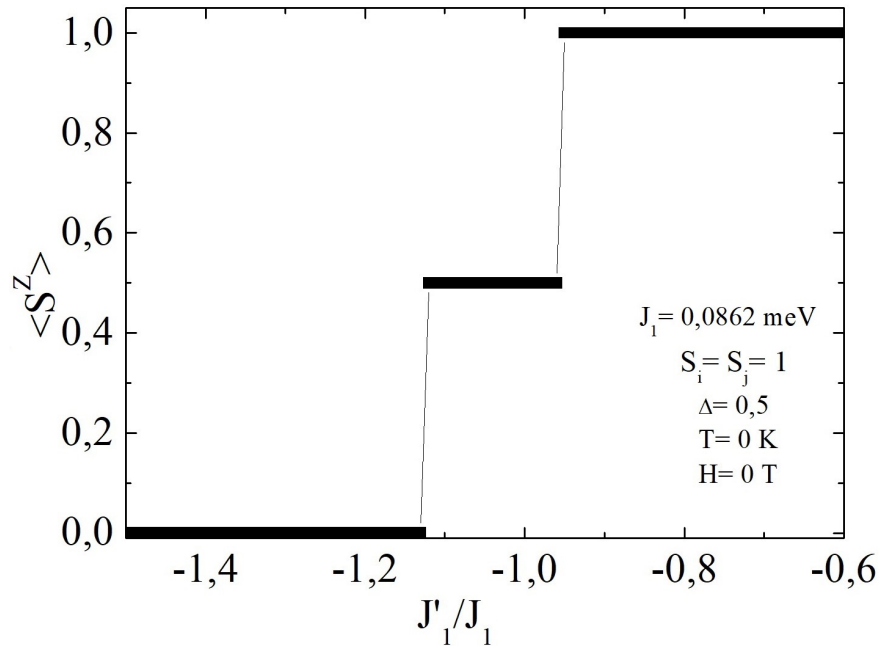


Figura 5.5: Curvas de $\langle S^z \rangle$ em função de J'_1/J_1 para $H = 0 \text{ T}$ e $T = 0 \text{ K}$ ($\Delta = 0,5$).

Para o caso $\Delta = 1$ (Ising) não foi possível obter convergência para $J'_1/J_1 < -1$. Acima deste valor, $\langle S^z \rangle$ espontâneo é igual a 1.

Enquanto nas figuras 5.4-5.5 observamos o comportamento de $\langle S^z \rangle$ em relação a J'_1/J_1 para $T = 0K$, na figura 5.6 observamos a influência da temperatura no comportamento das curvas e verificamos que o aumento da temperatura destrói a estrutura dos platôs (Modelo de Heisenberg).

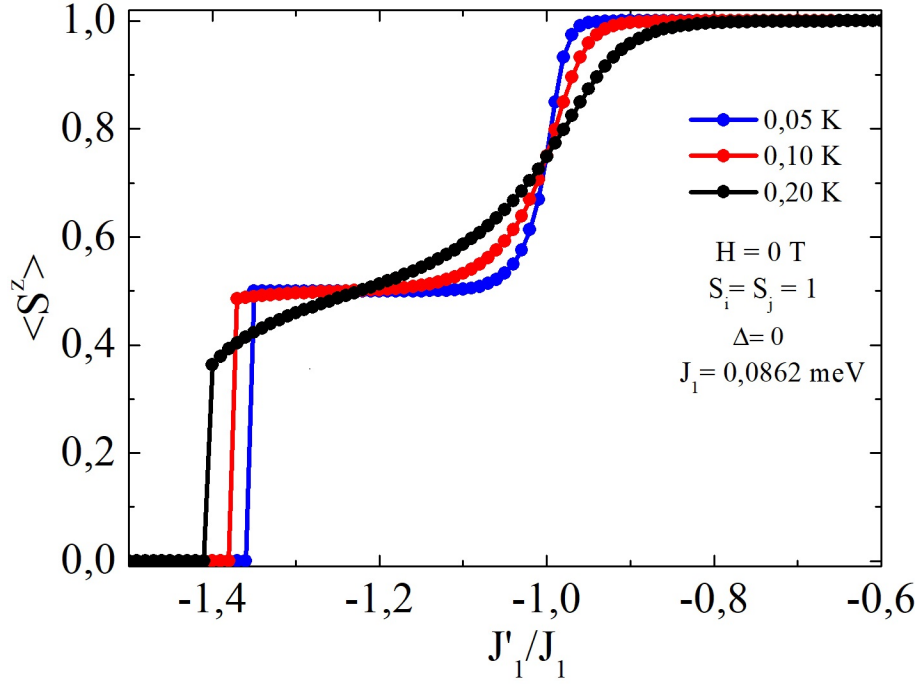


Figura 5.6: Curvas de $\langle S^z \rangle$ ($S_i = S_j = 1$) em função de J'_1/J_1 para $H = 0 \text{ T}$ e $T = 0,05; 0,10$ e $0,20 \text{ K}$, considerando o modelo de Heisenberg ($\Delta = 0$).

As análises acima mostram o comportamento de $\langle S^z \rangle$ em relação a J'_1/J_1 , considerando o estado fundamental ($T = 0 \text{ K}$ e $H = 0 \text{ T}$) e a influência da temperatura sob os platôs magnéticos. No entanto, o campo magnético, também influencia no comportamento $\langle S^z \rangle$. É possível ver a influência de H nas curvas de $\langle S^z \rangle$ vs. J'_1/J_1 na figura 5.7, à medida que o campo magnético aumenta os platôs são desfeitos.

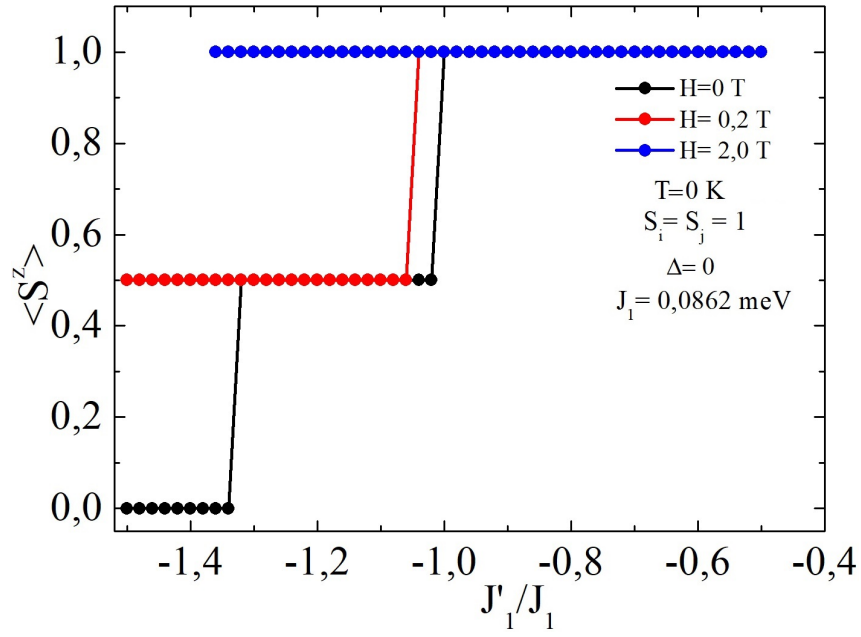


Figura 5.7: Curvas de $\langle S^z \rangle$ ($S_i = S_j = 1$) em função de J'_1/J_1 para $T = 0$ K e diferentes valores de campo magnético, considerando o modelo de Heisenberg ($\Delta = 0$).

O comportamento de $\langle S^z \rangle$ para diferentes campos magnéticos aplicados foi observado para um valor específico de $J'_1/J_1 = -1,5$ usando o modelo de Heisenberg (vide figura 5.8). Neste caso é possível verificar a existência de três platôs magnéticos para $\langle S^z \rangle = 0$; 0,5 e 1,0.

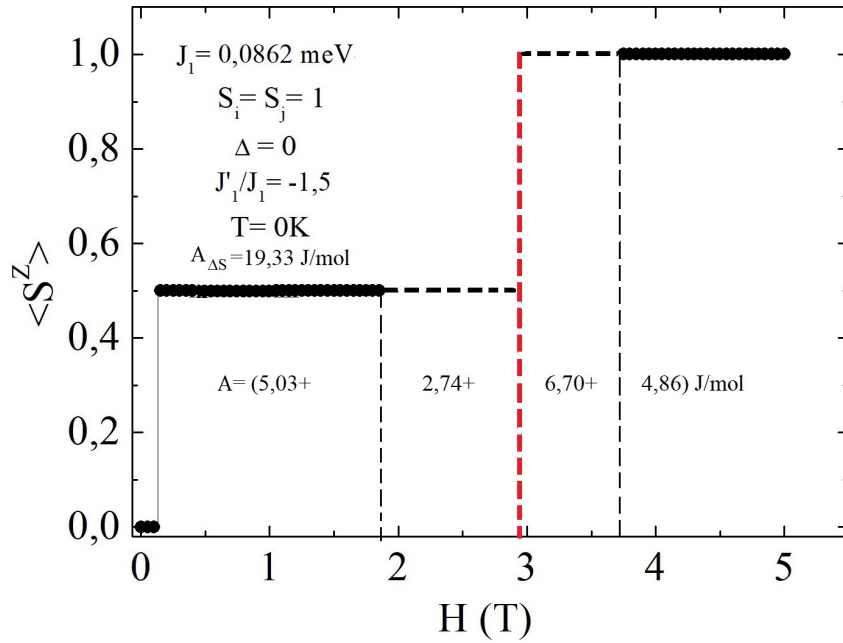


Figura 5.8: Curvas de $\langle S^z \rangle$ ($S_i = S_j = 1$) em função do campo magnético aplicado (H) para $J'_1/J_1 = -1,5$ e $J_1 = 0,0862$ meV.

Para $J'_1/J_1 = -1,5$ não obtivemos convergência para $2T \lesssim H \lesssim 3,5T$, entretanto, com o auxílio da regra das áreas [16] foi possível determinar o valor do campo de saturação ($H_{sat} = 2,93$ T), o que nos auxiliou na interpretação do comportamento de $\langle S^z \rangle$ no intervalo em destaque.

Outro comportamento observado nas curvas mostradas na figura 5.1 é a mudança na temperatura de Curie devido à variação da interação de troca biquadrática. Com base nisso, a figura 5.9 mostra a dependência de T_C em função de J'_1/J_1 considerando o hamiltoniano de Heisenberg e Ising. No caso de Heisenberg ($\Delta = 0$), T_C cresce à medida que J'_1/J_1 aumenta, no entanto, para $1,5 \lesssim J'_1/J_1 \lesssim 3,6$ decresce com o aumento de J'_1/J_1 , tal comportamento não é verificado para o hamiltoniano de Ising.

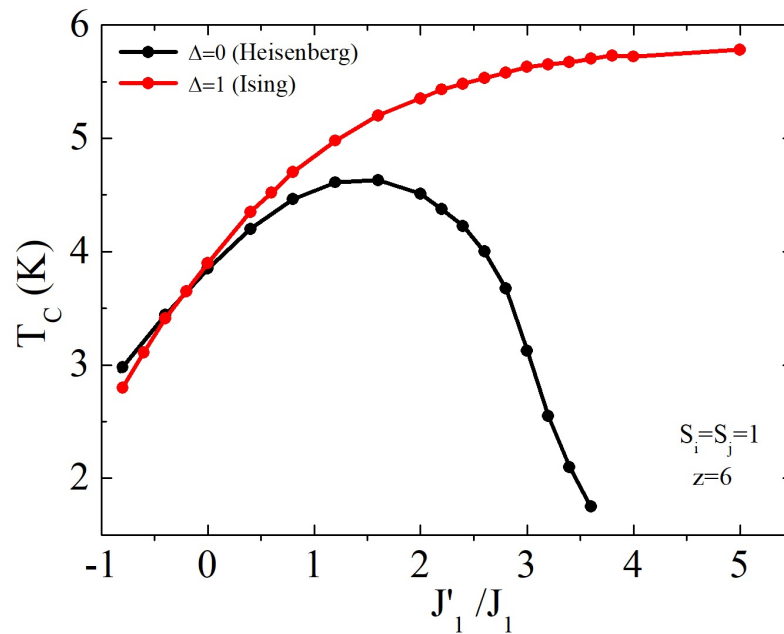


Figura 5.9: Curvas de J'_1/J_1 em função de T_C para os modelos de Heisenberg (símbolos pretos) e Ising (símbolos vermelhos) .

Como ficou evidente na figura 5.9 a temperatura de transição pode ser alterada tanto com a variação do parâmetro J_1 quanto com a variação de J'_1 . No que segue, a figura 5.10 mostra a variação dos picos magnetocalóricos, para $H_0 = 0$ T e $H_f = 1,0$ T, considerando a aproximação de campo médio e aproximação de pares, usando os modelos de Heisenberg e Ising. Os valores de J_1 e J'_1 foram fixados, $J_1 = 0,0862$ meV e $J'_1 = 0$, de modo que, apenas a interação de troca bilinear altera a temperatura crítica (T_C).

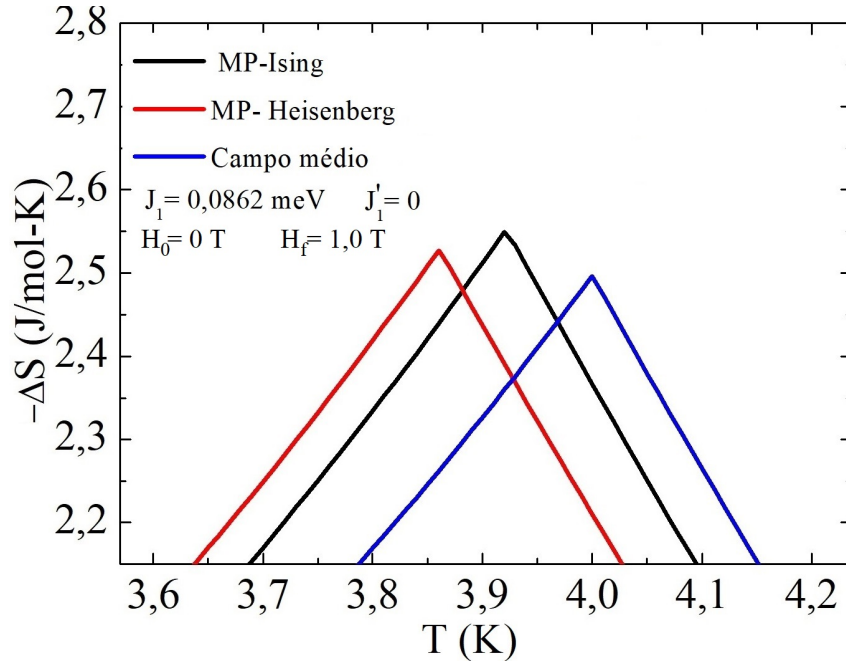


Figura 5.10: Detalhe das curvas de variação de entropia para o hamiltoniano de Heisenberg com base nas aproximações de campo médio e de pares, e para o hamiltoniano de Ising reduzido através da aproximação de pares. Para a análise, apenas foi considerada a interação de troca bilinear ($J_1 = 0,0862$ meV)

No que segue, para ajustar as curvas magnetocalóricas, consideramos um valor fixo de T_C , o que pode ser feito através do ajuste dos parâmetros J_1 e/ou J'_1 . Neste caso, o valor da integral de troca bilinear (J_1) foi ajustada para a aproximação de pares. Mantivemos $J_1 = 0,0862$ meV para a aproximação de campo médio e alteramos J_1 de $0,0862$ meV para $0,0879$ meV e $0,0893$ meV para os modelos de Ising e Heisenberg (aproximação de pares), respectivamente. Tal ajuste foi feito com a finalidade de unificar o valor de T_C , sendo assim, o mesmo encontra-se em torno de $4,0$ K para ambas as aproximações.

Através da figura 5.11 pode-se notar que o modelo de Heisenberg é o que apresenta um menor valor para $-\Delta S_{max}$, próximo a $2,50$ J/mol-K, enquanto o modelo de Ising é o que apresenta o maior valor, próximo a $2,55$ J/mol-K.

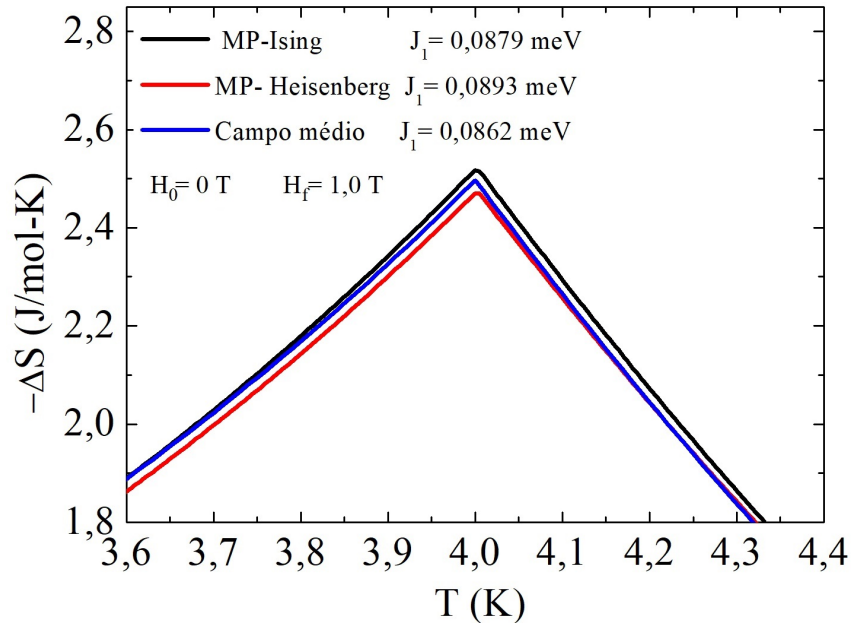


Figura 5.11: Detalhe das curvas de variação de entropia para o hamiltoniano de Heisenberg com base nas aproximações de campo médio e de pares, e para o hamiltoniano de Ising reduzido através da aproximação de pares, considerando diferentes valores de J_1 e um valor fixo para T_C .

Passamos a examinar, com algum detalhe, a região de transição de fase para obter os expoentes críticos considerando o modelo de Heisenberg.

Através dos cálculos de magnetização para diferentes campos magnéticos foi possível obter os expoentes críticos associados a magnetização e a susceptibilidade, com base no que foi descrito na seção 2.3. Os demais expoentes foram obtidos através das relações mostradas em 2.3.1. O expoente β , associado à magnetização (campo nulo e $T \rightarrow T_C^-$), γ , associado a susceptibilidade (para $T \rightarrow T_C^+$), e δ , associado a magnetização a campo variável (para $T = T_C$), foram calculados considerando diferentes interações de troca biquadráticas. Em posse dos expoentes críticos, as curvas de magnetização e variação de entropia magnética para um valor específico de J'_1/J_1 foram universalizadas.

As figuras 5.12 e 5.13 mostram os cálculos dos expoentes críticos β , γ e δ considerando $J'_1/J_1 = -1,5$ (apenas a interação do íon central com os primeiros vizinhos foi considerada).

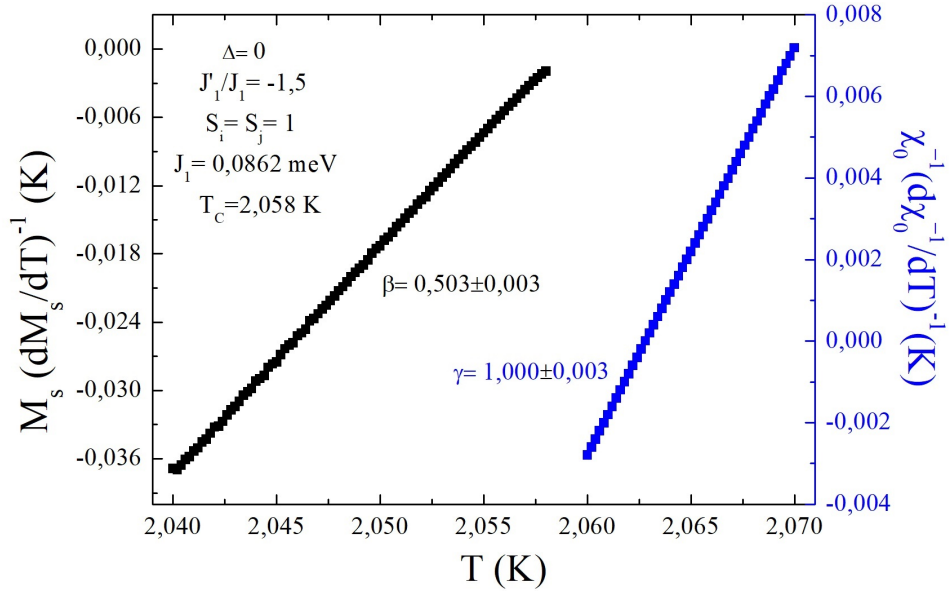


Figura 5.12: Dependência da magnetização de saturação (M_s) e do inverso da susceptibilidade magnética (χ_0) com a temperatura, a fim de obter os expoentes críticos β e γ (modelo de Heisenberg).

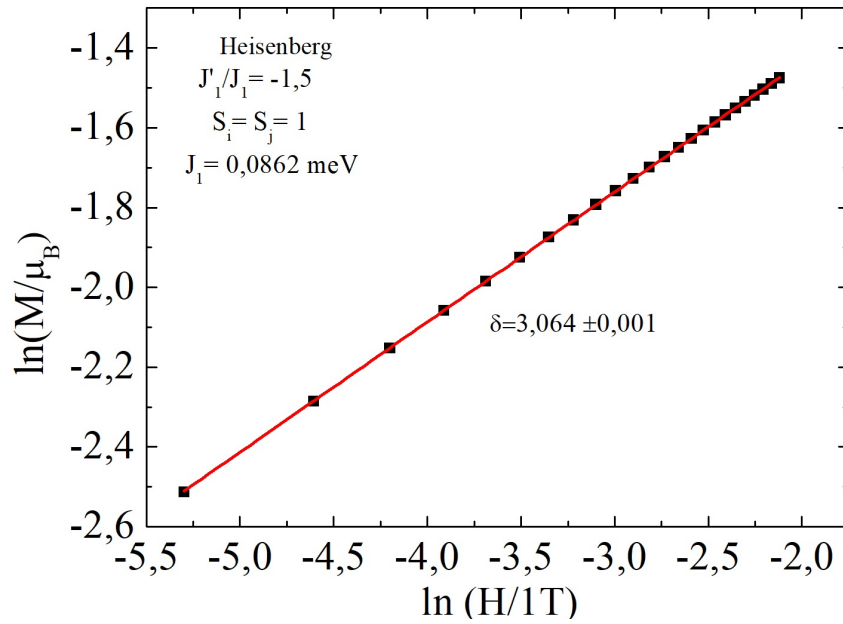


Figura 5.13: curvas de $\ln(M/\mu_B) \times \ln(H/1T)$, em $T = T_C$, para o cálculo do expoente δ (modelo de Heisenberg).

Utilizando os expoentes obtidos através das figuras 5.12 e 5.13 e as relações mostradas na tabela 2.3 conseguimos obter outros expoentes críticos. O cálculo também foi realizado para os diferentes valores de J'_1/J_1 , conforme listados na tabela 5.1. Na média, β e δ são diferenciados em dois grupos segundo o sinal de J'_1 . Isto tem implicância no valor do

expoente associado ao pico magnetocalórico $n = 1 + \frac{\beta-1}{\beta\delta}$.

Tabela 5.1: Valores dos expoentes críticos para $S_i = 1$ e $S_j = 1$ considerando a interação com os primeiros vizinhos mais próximos. Aqui $\Delta \equiv \beta\delta$ e $\alpha = 2 - 2\beta - \gamma$.

J'_1/J_1	β	γ	δ	Δ	α
-1,50	0,503±0,003	1,000±0,003	3,064±0,001	1,539	-0,006
-0,75	0,438±0,002	0,999±0,001	3,075±0,001	1,347	0,125
-0,25	0,508±0,001	1,079±0,003	3,079±0,002	1,55	-0,095
0	0,498±0,001	0,994±0,055	3,093±0,002	1,540	0,010
0,25	0,416±0,002	0,922±0,019	3,124±0,001	1,299	0,138
0,50	0,419±0,003	1,066±0,005	3,177±0,001	1,331	0,096
1,50	0,454±0,001	0,998±0,003	3,151±0,001	1,430	0,094

Utilizando os expoentes críticos expostos na tabela 5.1 para o caso $J'_1/J_1 = -1,5$ procedemos a tentar universalizar as curvas de magnetização e variação de entropia magnética. Em primeiro lugar usamos a equação (2.28) para reescalar as curvas de magnetização, para isso simplesmente determinamos as quantidades $tH^{-1/\Delta}$ e $MH^{-1/\delta}$ e plotamos as curvas mostradas na figura 5.14. Observamos que próximo a T_C e acima dessa temperatura, as curvas colapsam em uma única curva. Para temperaturas menores que T_C , mas não muito distante, o colapso é imperfeito e logo se observa uma abertura em temperaturas bem menores.

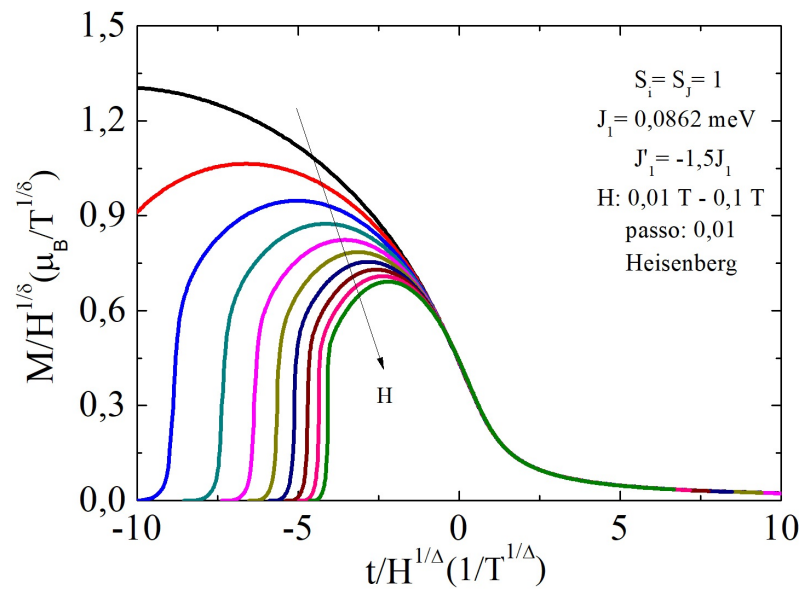


Figura 5.14: Curvas reescaladas da magnetização. Para temperaturas de escala entre -1 e 10 observamos a universalização das curvas.

Em seguida, universalizamos as curvas de variação de entropia magnética. Usamos a equação (2.29) para reescalar as curvas de ΔS , determinamos as quantidades $tH^{-1/\Delta}$ e $\Delta S H^{-\frac{(1-\alpha)}{\Delta}}$ e plotamos as curvas mostradas na figura 5.15. O colapso em uma única curva, assim como mostrado na figura 5.14, é imperfeito em temperaturas menores que a crítica.

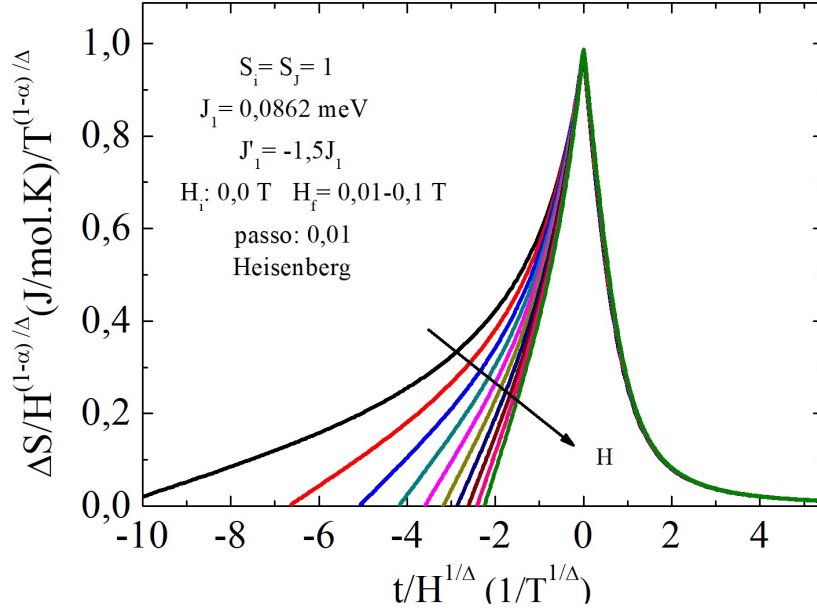


Figura 5.15: Curvas reescaladas da variação de entropia. Para temperaturas de escala entre -1 e 5 observamos a universalização das curvas.

Logo, os expoentes determinados são satisfatórios para a universalização tanto das curvas de magnetização 5.14 quanto das curvas de variação de entropia magnética 5.15, na região de transição de fase. Curvas semelhantes são mostradas por Smith e colaboradores [88] no contexto da equação de estado de Arrot-Noakes ($\beta = 0,395$; $\gamma = 1,31$).

Finalmente, passamos a examinar as áreas magnetocalóricas. Se observarmos a figura 5.2 (a) em que $J'_1 = -1,5J_1$ podemos notar um comportamento atípico da magnetização na região de baixa temperatura. Os valores iniciais da magnetização mostram que $M_0(T) = 0$, para o intervalo de campo magnético considerado, o que segundo a equação (2.30), resultaria em uma área magnetocalórica nula. Utilizando a equação de Maxwell (2.19) foi calculada a variação de entropia magnética através das curvas de magnetização para o intervalo de temperatura entre 0,03 K-628 K (vide a figura 5.16), com o seguinte resultado para a área magnetocalórica:

$$-\int_{0,03}^{628} \Delta S(T) dT = -1,754.10^{-9} J/mol \approx 0 \quad (5.5)$$

Note o limite superior da integral considerada para o cálculo. Evidentemente o restante da curva fornece valores positivos extremamente pequenos e podemos concluir que a regra das áreas é verificada.

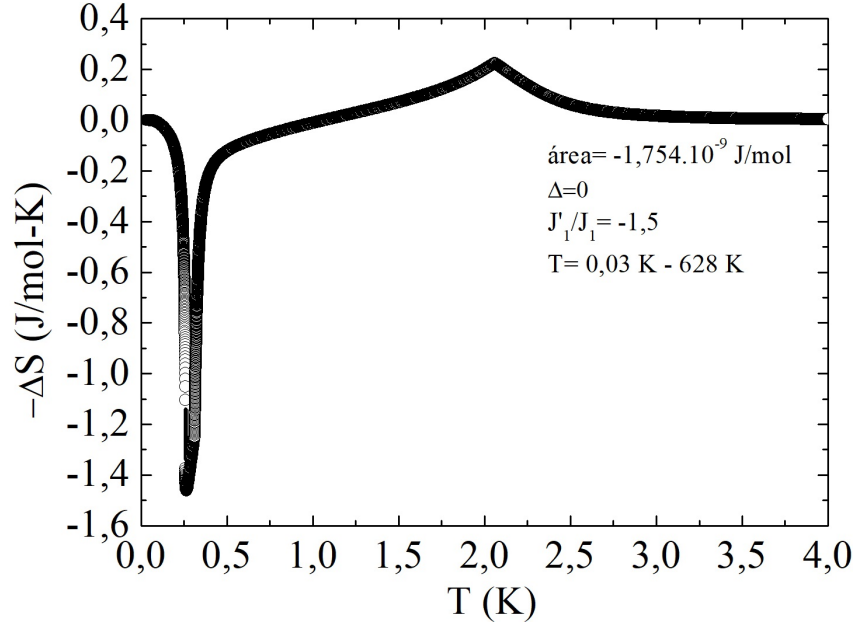


Figura 5.16: Variação de entropia magnética *vs.* temperatura para o caso de $J'_1/J_1 = -1,5$. Na figura é mostrada apenas a parte correspondente a temperatura entre 0,03 K e 4,0 K.

5.1.2 Consideração de até segundos vizinhos. Caso $S_i = S_j = S_k = 1$

Apresentaremos resultados com base nos cálculos que envolvem interações com primeiros ($z_1 = 6$) e segundos vizinhos ($z_2 = 12$) em uma rede cúbica cristalina com $S_{i,j,k} = 1$. O comportamento de $\langle S^z \rangle$, entropia magnética, energia e calor específico para diferentes parâmetros de troca bilinear (com os primeiros (J_1) e segundos vizinhos (J_2)) e os parâmetros de troca biquadráticos (interação com os primeiros (J'_1) e segundos vizinhos (J'_2)) serão analisados. Escolhemos parâmetros que levem a diferenças marcantes nas curvas de ΔS . Tal escolha não é necessariamente compatível com os fatos experimentais de sistemas reais, mas servirão para estudar qualitativamente as áreas magnetocalóricas. Inicialmente, desconsideramos o termo de troca biquadrático, tanto na interação com primeiros quanto com segundos vizinhos. Os parâmetros de troca bilinear com os primeiros vizinhos foram definidos como: $J_1 = 0,0862$ meV para a aproximação de campo médio, $J_1 = 0,089$ meV para a aproximação de pares, considerando interações apenas com primeiros vizinhos e $J_1 = 0,065$ meV para a aproximação de pares, considerando interações com primeiros e segundos vizinhos. Os diferentes valores do parâmetro de troca bilinear

(J_1) foram necessários para que pudéssemos obter uma temperatura crítica comum para os casos considerados. O parâmetro de troca bilinear com os segundos vizinhos segue a função $J_2 = 0,5J_1$. Em todos os casos consideramos apenas o modelo de Heisenberg.

A figura 5.17 mostra as curvas de entropia magnética convencional, na presença e ausência de campo magnético, e através delas pode-se verificar que a correlação entre os spins da rede provoca mudanças na entropia do sistema, sobretudo na região de transição de fase. Tal comportamento já havia sido observado por Qin Wei [69] sob efeito de correlação transversal para o caso de spin 1.

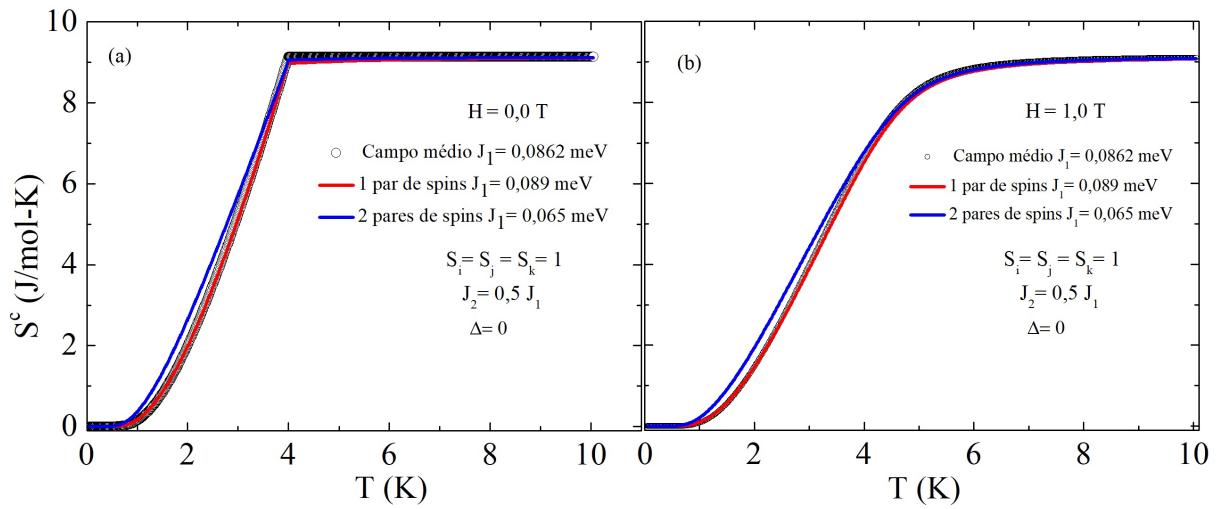


Figura 5.17: Curvas de entropia magnética convencional a campo nulo (a) e com campo de 1 T (b) considerando a interação com os primeiros e segundos vizinhos. Note a saturação em $R\ln[3]$.

Através da diferença entre as curvas de entropia magnética na presença e ausência de campo magnético, mostradas na figura 5.17, foram obtidas as curvas de variação de entropia magnética convencional, conforme mostrado na figura 5.18. Note que apesar dos parâmetros usados para um par e dois pares levarem a curvas de entropia bem próximas, sobretudo na região de transição de fase, as variações de entropia calculadas se mostram diferentes.

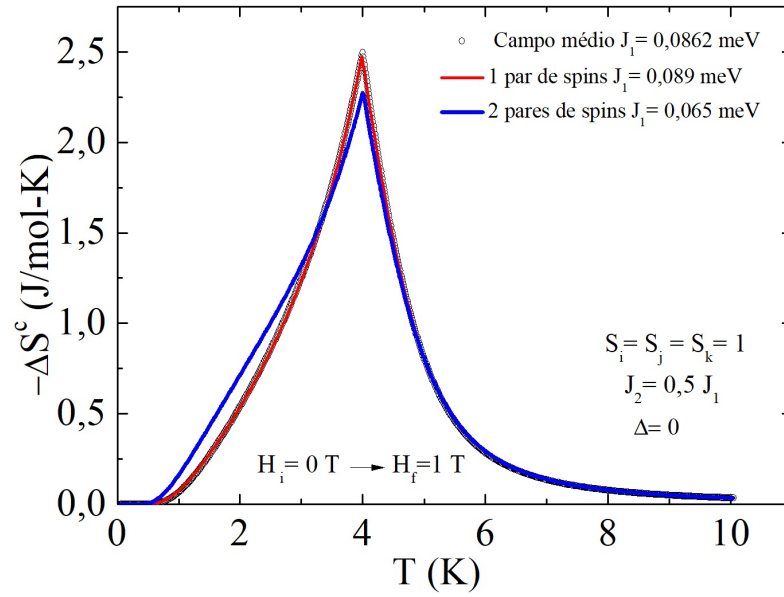


Figura 5.18: Curvas de variação de entropia magnética convencional, considerando a aproximação de pares para o hamiltoniano de Heisenberg e aproximação de campo médio, $\Delta H = 1,0$ T.

Através das curvas de $-\Delta S$ as áreas magnetocalóricas foram calculadas para o intervalo de temperatura entre 0,05 K e 10,05 K. Podemos verificar que apesar dos mesmos valores espontâneos da magnetização, as áreas abaixo das curvas de $-\Delta S$ vs. T apresentam diferentes valores. Para a aproximação de campo médio e de Oguchi considerando apenas um par de spins obtivemos $A_{0,05 \rightarrow 10,05} = 5,37$ J/mol, no entanto, para a aproximação de Oguchi considerando 2 pares de spins $A_{0,05 \rightarrow 10,05} = 5,58$ J/mol. A área calculada para o caso em que 2 pares de spins são considerados, apresenta discrepância quando comparado com o valor obtido através das curvas de magnetização ($A_{0,05 \rightarrow 10,05} = A_{0,05} - A_{10,05} = 5,37$ J/mol).

Alguns trabalhos existentes na literatura [73,89] mostraram que a variação de entropia total (obtida via relação de Maxwell) é composta por uma parte convencional e outra adicional. Desta forma, a área magnetocalórica total pode ser definida como: $A_{total} = A_{convencional} + A_{adicional}$, logo, a área total considera as variações de entropia obtidas através da relação de Maxwell.

Para enfatizar o que foi mostrado anteriormente, fizemos cálculos da variação de entropia magnética via relação de Maxwell (figura 5.19). Através das curvas de $-\Delta S$ vs. T determinamos as áreas magnetocalóricas total (relação de Maxwell) para a faixa de temperatura entre 0,05 K e 10,05 K, e obtivemos, aproximadamente, 5,37 J/mol, para $\Delta H = 1T$, independente da aproximação utilizada. Através das curvas de $M \times H$, considerando $T_0 = 0,05K$ a magnetização é essencialmente $1\mu_B$, então $A_{0,05} = M\Delta H =$

$1\mu_B \times 1T \times \frac{5,584J/mol}{1\mu_B T} = 5,58J/mol$. Para $T_0 = 10,05K$ o cálculo da área $A_{10,05} = \int_{10,05}^{\infty} M_{T_0}(H)dH = 0,21 J/mol$, como $A_{0,05 \rightarrow 10,05} = A_{0,05} - A_{10,05}$ a regra das áreas é satisfeita.

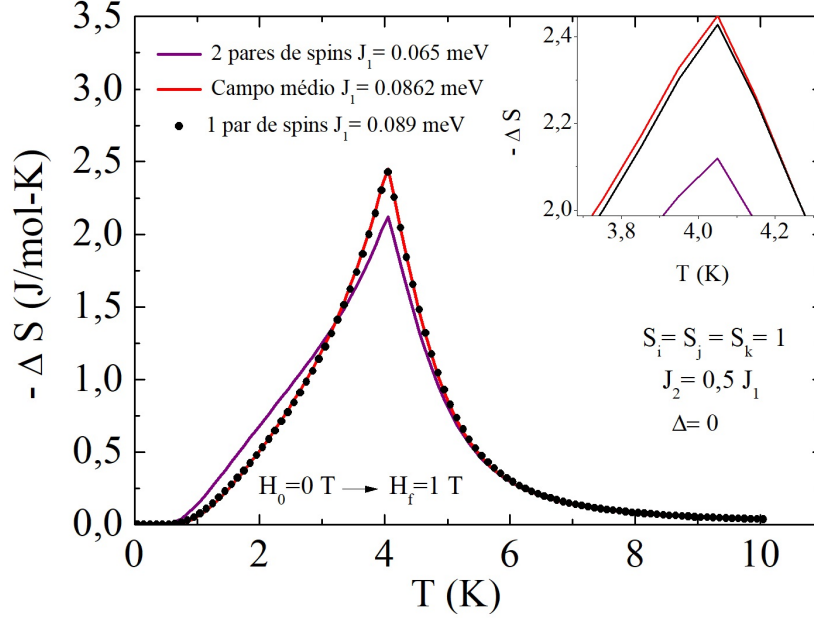


Figura 5.19: Variação de entropia magnética total, considerando a aproximação de pares e de campo médio para o hamiltoniano de Heisenberg ($H_0 = 0 T - H_f = 1,0 T$).

Com base na aproximação de Oguchi, para o modelo de Ising (interação com os primeiros e segundos vizinhos), foram calculadas as curvas da variação de entropia total ($\Delta H = 4,0T$) (via relação de Maxwell) e suas fragmentações: variação de entropia convencional ($\Delta S(T) = S_{H_f, T} - S_{H_i, T}$, com $S = R(\ln(Z) + \frac{\langle E \rangle}{KB T})$) e adicional ($\int_{H_i}^{H_f} M (\frac{\partial \eta}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T}) dH$). Através das curvas mostradas na figura 5.20 foram obtidas as áreas magnetocalóricas de cada contribuição (convencional e adicional) e a área total no intervalo de temperatura entre 0,05-10,05 K. Para a área total (via relação de Maxwell) obtivemos o valor de: $A_{0,05 \rightarrow 10,05} = 32,53 J/mol$, já para a área convencional obtivemos: $A_{0,05 \rightarrow 10,05} = 33,19 J/mol$. Como era esperado, a área proveniente da contribuição adicional foi igual a $A_{0,05 \rightarrow 10,05} = -0,66 J/mol$. Como foi definido anteriormente, $A_{total} = A_{convencional} + A_{adicional}$, então, $A_{total} = 33,19 J/mol - 0,66 J/mol = 32,53 J/mol$, em excelente acordo com o valor encontrado via relação de Maxwell. Também foram calculadas as áreas magnetocalóricas através das curvas de magnetização para $T_{0,05}$ e $T_{10,05}$, a diferença entre essas áreas resulta na área entre o intervalo de temperatura em análise (0,05- 10,05 K), desta forma, $A_{T_{0,05}} - A_{T_{10,05}} = 32,53 J/mol$. As áreas magnetocalóricas obtidas via relação de Maxwell e através das curvas de $M \times H$ estão em total acordo, satisfazendo, assim, a regra das áreas.

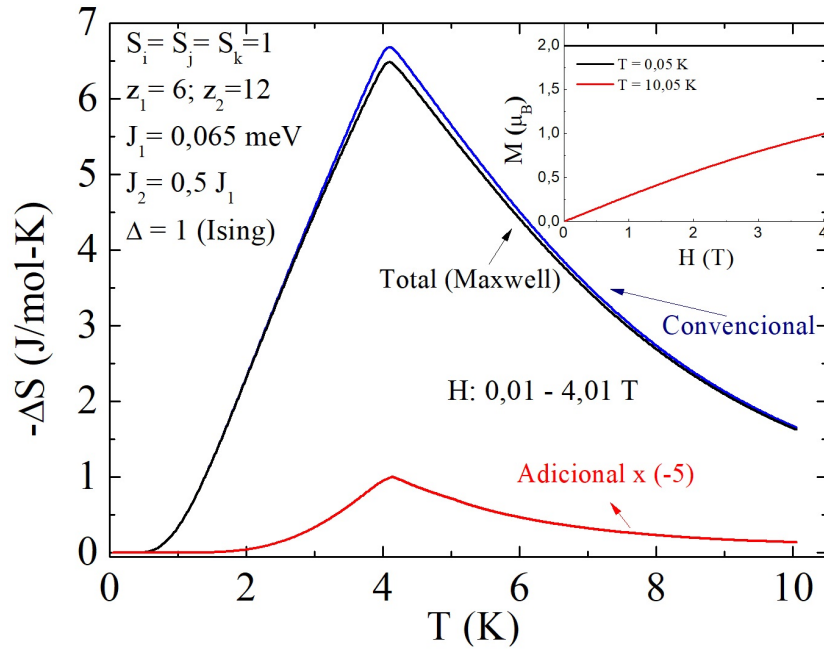


Figura 5.20: Curvas de variação de entropia magnética total (via relação de Maxwell) e suas fragmentações: variação de entropia convencional (linha azul) e adicional (linha vermelha).

No que segue, variamos o valor do parâmetro de interação de troca com os segundos vizinhos (usamos apenas valores positivos), com a finalidade de estudar o comportamento das curvas de magnetização $g \langle S^z \rangle$, neste caso, também foi considerado o termo de troca biquadrático referente as interações com os primeiros e segundos vizinhos (J'_1 e J'_2). A relação entre os parâmetros de troca bilinear e biquadrático foi considerada fixa, definida por: $J'_1/J_1 = J'_2/J_2 = -0,5$, para as curvas mostradas na figura 5.21, e $J'_1/J_1 = J'_2/J_2 = -1,0$, para as curvas mostradas na figura 5.22. Neste caso, apenas a integral de troca entre o spin considerado e os segundos vizinhos mais próximos é variável. Como se pode ver na figura 5.21 a temperatura crítica (T_C) aumenta com o aumento de J_2 , na ausência de campo magnético. As interações de troca biquadráticas utilizadas para os cálculos das curvas da figura 5.21 não provocam nenhuma alteração no valor de $\langle S^z \rangle$ espontâneo do material. Como foi mostrado na figura 5.2(c) (interação do íon central com os primeiros vizinhos), para campo magnético nulo, $\langle S^z \rangle$ apresenta diferentes valores para grupos distintos de J'_1/J_1 , proveniente de uma mudança na organização estrutural dos spins no estado fundamental. Comportamento similar foi verificado quando considerado a interação do íon central com os primeiros e segundos vizinhos, como pode ser verificado na figura 5.22 ao considerarmos $J'_2/J_2 = -1,0$. No entanto, a interação de troca bilinear com os segundo vizinhos provoca um aumento no valor espontâneo de $\langle S^z \rangle$.

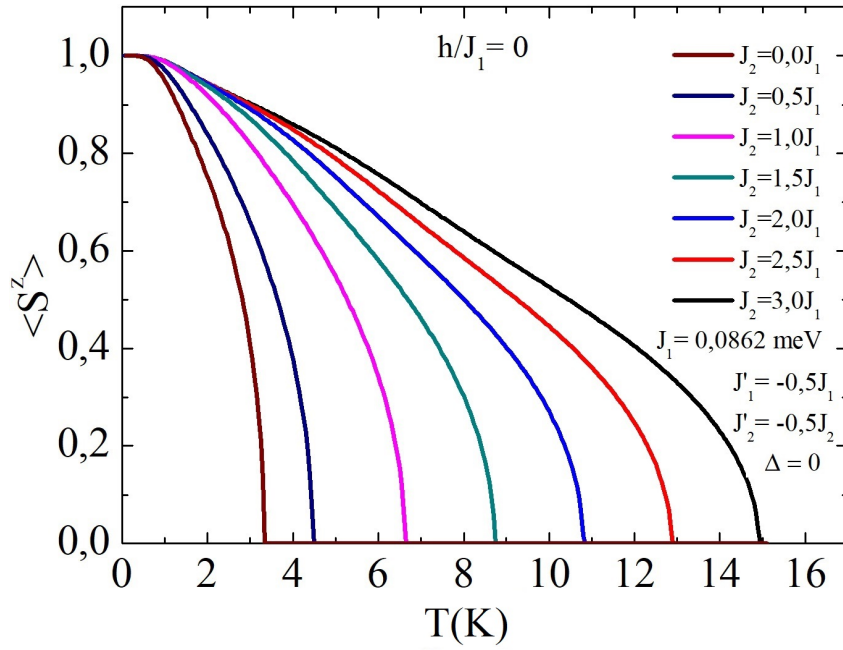


Figura 5.21: Curvas de $\langle S^z \rangle$ vs. T para diferentes parâmetros de troca bilinear (J_2). Fixando $J'_1 = -0,5J_1$ e $J'_2 = -0,5J_2$.

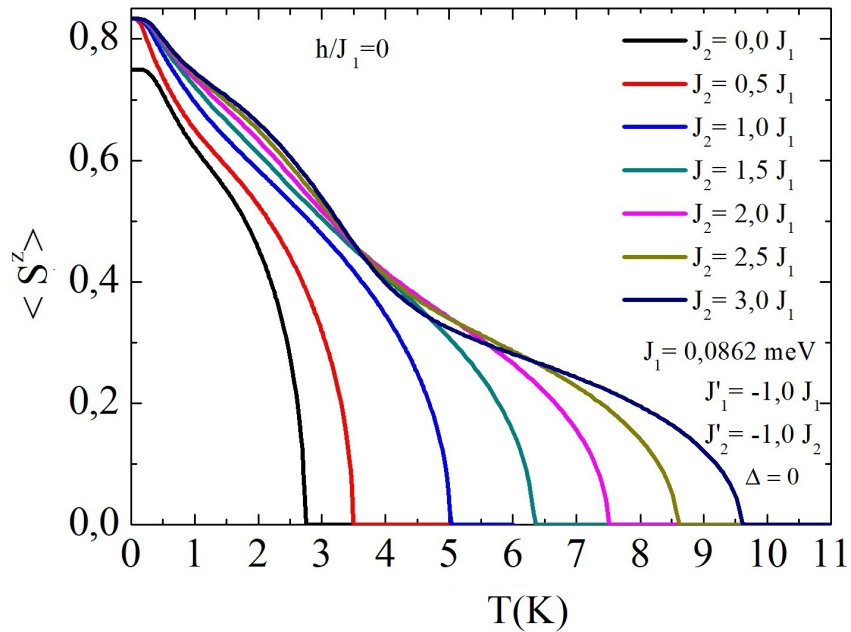


Figura 5.22: Curvas de $\langle S^z \rangle$ vs. T para diferentes parâmetros de troca bilinear (J_2) e fixando os parâmetros de troca biquadráticos $J'_1 = -J_1$ e $J'_2 = -J_2$.

Na figura 5.23 a função correlação de spin ($\langle S_i \cdot S_{j,k} \rangle$) é plotada em função da temperatura, considerando as interações entre primeiros e segundos vizinhos. Na análise foi considerada a relação entre os parâmetro de troca: $J'_1/J_1 = J'_2/J_2 = -0,05$ e $J_2/J_1 = 0,5$.

Pode-se notar que na região próxima a transição de fase os spins ainda se encontram correlacionados, diferentemente do que acontece na aproximação de campo médio, em que a correlação de spins vai imediatamente para zero. Devido ao caráter cooperativo das interações de troca J_1 e J_2 , os parâmetros de curto alcance $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ e $\langle S_i \cdot S_k \rangle$ apresentam o mesmo sinal, sendo o primeiro mais intenso em correspondência a $J_1 > J_2$. A correlação entre os spins quantifica as flutuações magnéticas, que são de suma importância para análises de grandezas termodinâmica nesta região.

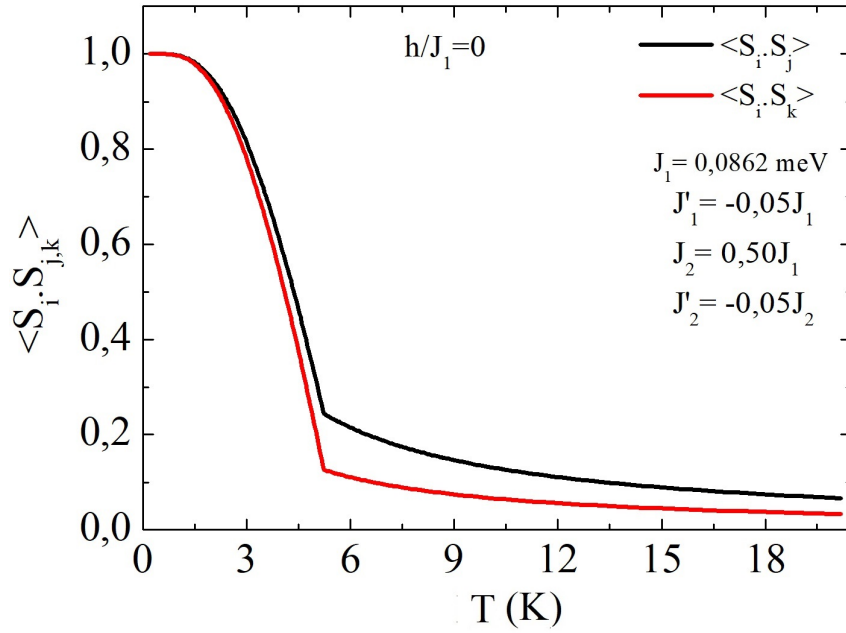


Figura 5.23: Curvas de correlação magnética com os primeiros e segundos vizinhos ($S_i = S_j = S_k = 1$). Considerando as integrais de troca bilinear: $J_1 = 0,0862 \text{ meV}$ (interação com os primeiros vizinhos) e $J_2 = 0,5J_1 \text{ meV}$ (interação com os segundos vizinhos) e as interações de troca biquadráticas: $J'_1 = -0,05J_1 \text{ meV}$ (interação com os primeiros vizinhos) e $J'_2 = 0,05J_2 \text{ meV}$ (interação com os segundos vizinhos).

Outras grandezas termodinâmicas, tais como energia interna e capacidade térmica foram analisadas. A energia térmica do sistema pode ser obtida através da média estatística do hamiltoniano: $U = \langle H \rangle$.

Na figura 5.24 é mostrado o comportamento da energia interna como uma função da temperatura, com e sem campo magnético externo aplicado, para vários valores de J_2/J_1 . A energia interna tem sempre valor negativo e aumenta com o aumento da temperatura, estabilizando-se depois da temperatura crítica. Os resultados apresentados nas curvas da figura 5.24 estão de acordo com outros já existentes na literatura, utilizando aproximação de pares para spin 1/2 [57], e utilizando o método das funções de Green [90].

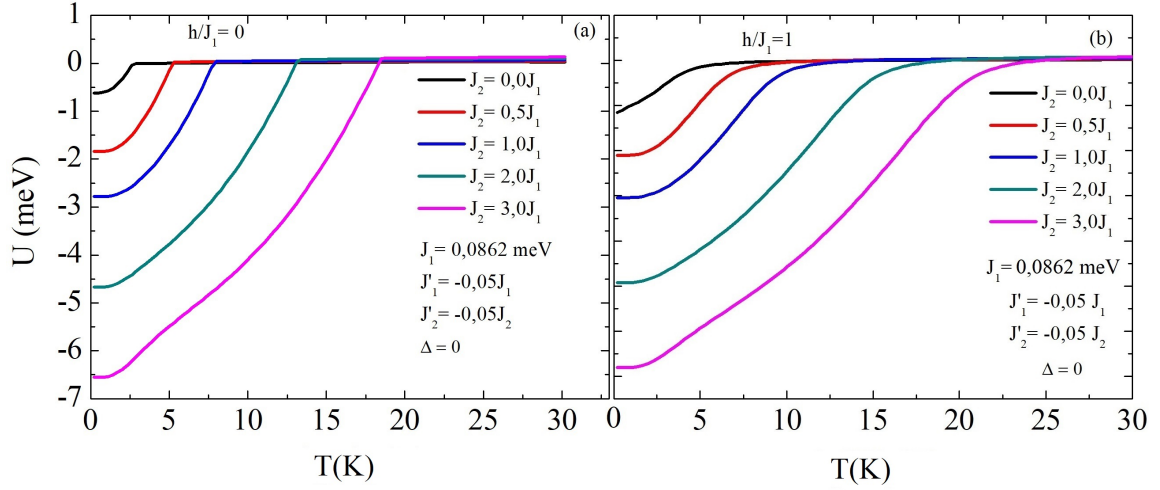


Figura 5.24: Dependência da energia interna para diferentes valores de interação de troca bilinear com segundos vizinhos ($J_2/J_1 = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) (a) para $h/J_1 = 0$ e (b) para $h/J_1 = 1,0$.

A capacidade calorífica (C), a qual é definida como a derivada da energia interna pela temperatura, foi obtido numericamente como função da temperatura. É visível na figura 5.25 que C atinge seu valor máximo em T_C para todos os valores de J_2/J_1 considerados. Por outro lado, a capacidade calorífica apresenta um pico adicional, conhecido na literatura como pico Schottky para $J_2/J_1 = 3,0$ na presença e ausência de campo magnético, na região de baixa temperatura. Medidas experimentais de calor específico para o composto $NdMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$ (com $0 \leq x \leq 0,3$) [91] e análises feitas em um cristal único de $PrPtAl$ [92] apresentaram o pico de Schottky em $T < T_C$. Utilizando a aproximação de pares, as curvas mostradas por G.Mert e colaboradores na referência [57], também, apresentam comportamento semelhante ao descrito acima.

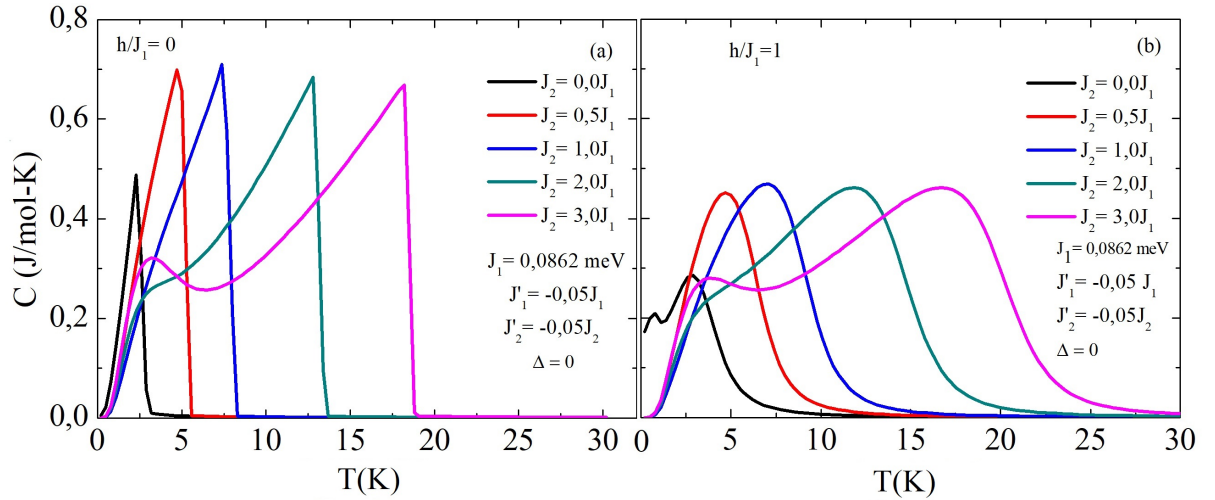


Figura 5.25: Capacidade calorífica na ausência (a) e presença de campo magnético (b).

O aparecimento do pico de Schottky ocorre para os valores maiores de J_2/J_1 , à medida que J_2 cresce esse picos vão sendo mais definidos. Para o caso $J_2 = 0$, em presença de campo, se amplificarmos o termo biquadrático por um fator 10 a contribuição de Schottky se faz relevante. Na figura 5.26 mostramos os resultados para vários valores de J_2/J_1 .

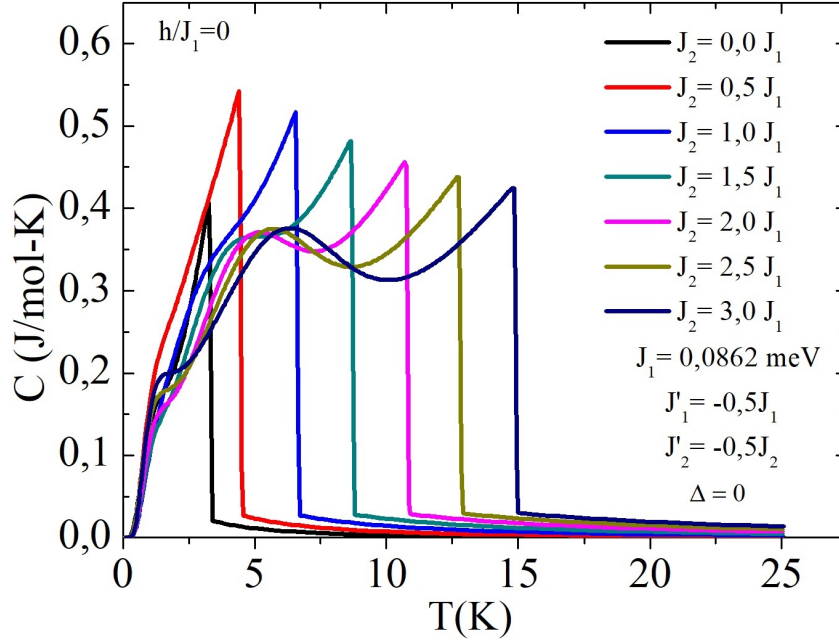


Figura 5.26: Capacidade calorífica para $h/J_1 = 0$, considerando fixos os parâmetros de troca biquadráticos $J'_1/J_1 = -0,5$ e $J'_2/J_2 = -0,5$ e o parâmetro de troca bilinear, para interações com os primeiros vizinhos, $J_1 = 0,0862 \text{ meV}$. Os parâmetros de troca bilineares, para interações com os primeiros vizinhos, foram considerandos como: $J_2/J_1 = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3$.

5.2 Aplicação em sistemas 4f

Nesta seção será discutido o efeito magnetocalórico em alguns compostos da série RAl_2 (R: Gd, Tm e Tb). Para isso, foram usados os modelos de Ising e Heisenberg, para os quais as interações spin-spin (4f) foram calculadas através da aproximação de Oguchi.

Consideramos inicialmente o composto $GdAl_2$, uma vez que, seu potencial magnetocalórico foi bem estudado e é bastante conhecido na literatura. Além disso, análises no gadolínio são simplificadas, pois o mesmo não sofre a ação da anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino, e com isso, esse efeito é retirado do hamiltoniano modelo.

Os compostos $TmAl_2$ e $TbAl_2$ foram estudados e discutidos usando o hamiltoniano de Heisenberg para as interações spin-spin (4f), o acoplamento desses spins com o campo magnético aplicado (termo Zeeman) e a anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino

(subseção 2.5.1). A parte magnética do hamiltoniano pode ser escrita, em geral, como:

$$\hat{H}_{mag} = - \sum_{ij} I_{ex} ((1-\Delta)(J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y) + J_i^z J_j^z) - \sum_{\alpha} ((z-1)I_{ex} \frac{\langle J_i^{\alpha} \rangle + \langle J_j^{\alpha} \rangle}{2} + g\mu_B H^{\alpha})(J_i^{\alpha} + J_j^{\alpha}) \quad (5.6)$$

onde $\vec{H} = (H^x, H^y, H^z)$, $\vec{J}_l = (\hat{J}_l^x, \hat{J}_l^y, \hat{J}_l^z)$ e $\alpha = x, y, z$.

A anisotropia nos compostos RAl_2 é descrito principalmente pelo campo cristalino (CEF: crystalline electrical field) desde que a interação de troca seja considerada isotrópica. Outra fonte de anisotropia pode ser introduzida através do campo magnético. O hamiltoniano total é dado, então, por:

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{mag} + \hat{H}_{CEF}. \quad (5.7)$$

A parte magnética é escrita convenientemente, para o caso de íon-único e dois-íons, respectivamente, como

$$\hat{H}_{mag} = -g\mu_B[\eta g\mu_B \langle J^z \rangle + g\mu_B H]J^z \equiv -[zI_{ex} \frac{\langle J_i^z + J_j^z \rangle}{2} + (g\mu_B)^2 H](J_i^z + J_j^z) \quad (5.8)$$

$$\hat{H}_{mag} = -I_{ex}[J_i^z J_j^z + (1-\Delta)(J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y)] - [(z-1)I_{ex} \frac{\langle J_i^z + J_j^z \rangle}{2}](J_i^z + J_j^z) \quad (5.9)$$

sendo z o número de íons R^{3+} mais próximos, vizinhos de cada íon central R^{3+} em consideração ($z = 4$ para RAl_2). A relação entre a integral de troca I_{ex} e o parâmetro de troca η é dada por:

$$I_{ex} = \frac{g^2 \mu_B^2 \eta}{z} \quad (5.10)$$

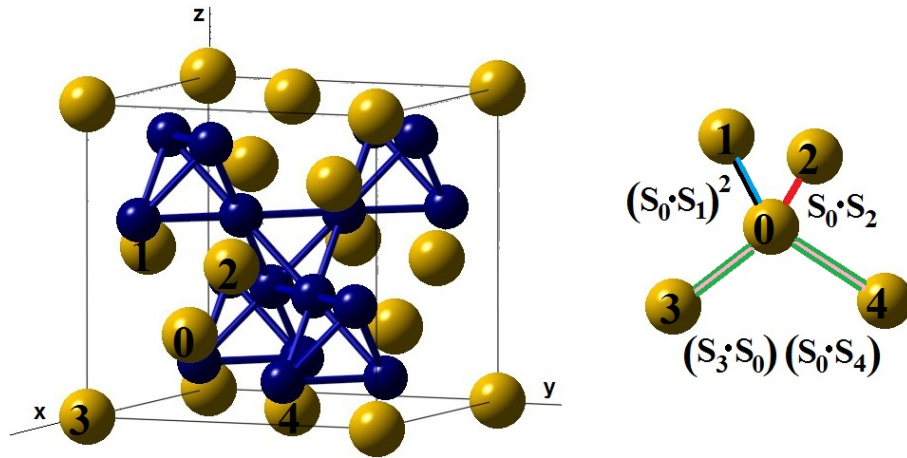


Figura 5.27: Estrutura cristalina tipo $MgCu_2$: Al^{3+} esferas azuis; R^{3+} esferas amarelas. O lado direito da figura mostra a interação de troca bilinear entre o íon central (0) e seu vizinho (2) e duas possíveis interações de troca biquadráticas.

A simetria local dos íons R^{3+} nos compostos RAl_2 é cúbica, facilitando a descrição do campo cristalino (dois parâmetros), sendo um exemplo da fase Laves C15 tipo $MgCu_2$ (grupo espacial $Fd3m$). Os íons da terra rara formam uma estrutura diamante e os íons de alumínio formam tetraedros regulares localizados nos interstícios entre as terras raras (figura 5.27). Quatro íons R^{3+} compartilham a menor equidistância ($z=4$) e são responsáveis pelas interações de troca. Os íons Al^{3+} são magneticamente neutros.

5.2.1 Aplicação para $GdAl_2$

Consideremos primeiro o caso do $GdAl_2$ em que o termo CEF é nulo. Temos $J = 7/2$, $g = 2$, $\eta = 180T^2 / \text{meV}$ ($I_{ex}=60,32 \times 10^{-2} \text{meV}$) como parâmetros para íon único (matriz 8×8) conduzindo a $T_C = 147K$. Equivalentemente pode ser usado I_{ex} para o modelo de dois-íons (matriz 64×64) sem correlação.

Como nosso interesse é quantificar os efeitos da correlação, a integral de troca foi ajustada para $I_{ex}=64,30 \times 10^{-2} \text{meV}$ de forma a obter coincidência da temperatura de Curie $T_C = 147K$. As correlações $\langle J_i^z J_j^z \rangle$ e $\langle J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y \rangle$, calculadas para temperaturas entre 0,1 e 200 K em ausência e presença de campo magnético, são mostradas na figura 5.28. O cristal é orientado de forma que J_x , J_y e J_z coincide com os eixos cristalográficos [100], [010] e [001], respectivamente. Devido a que J_z foi considerado o eixo de quantização (direção de aplicação do campo magnético), $\langle J_i^z J_j^z \rangle$ diminui com a temperatura seguindo a tendência da redução da magnetização ($g\langle J_i^z \rangle$). Tal diminuição favorece o aumento de $\langle J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y \rangle$ até as proximidades de T_C em que a função diminui até 0 para $T \rightarrow \infty$.

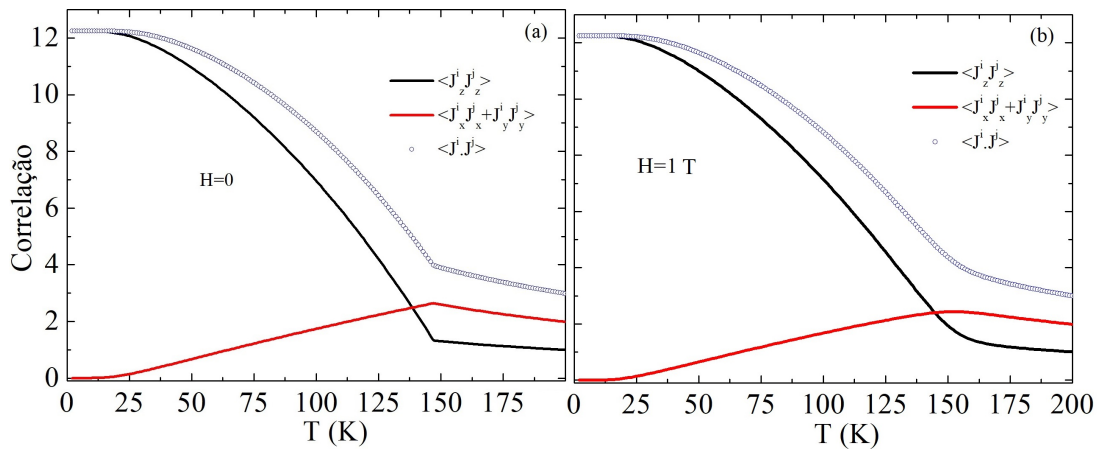


Figura 5.28: Curvas de correlação longitudinal, transversal e total *vs.* temperatura.

As curvas de magnetização, na aproximação de pares incluindo correlação, são mostradas na figura 5.29, para campo magnético $H = 0$ e 1 T.

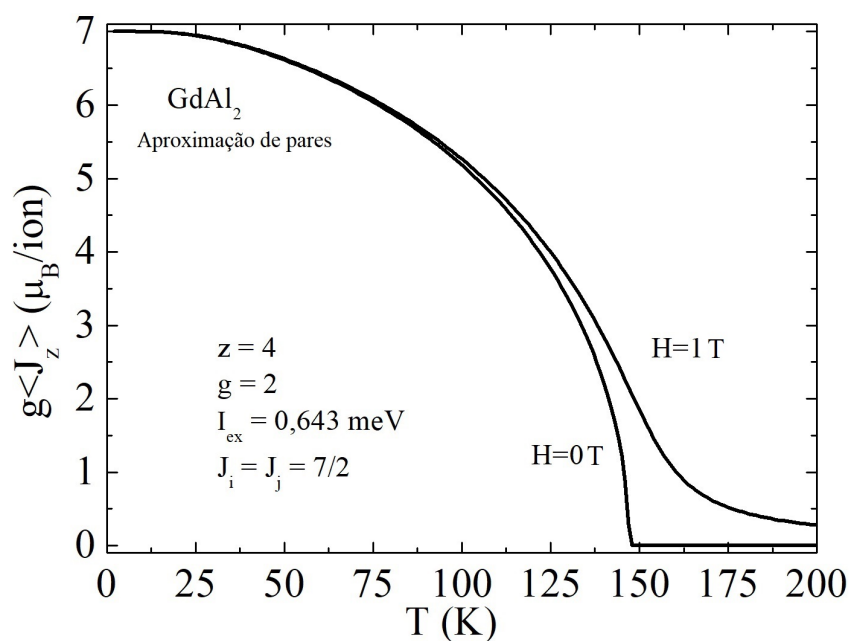


Figura 5.29: Curvas de magnetização para o $GdAl_2$, considerando o modelo de Heisenberg para a variação de campo de 0-1T.

Em ausência de campo, a transição é ligeiramente suavizada de forma consistente com as regiões em que as flutuações mais intensas são esperadas como indicado na figura 5.30.

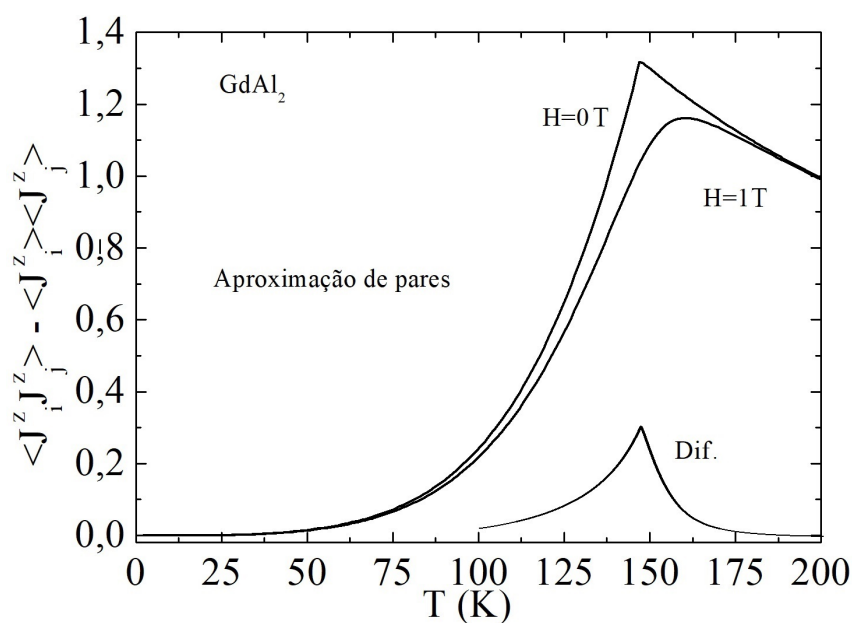


Figura 5.30: Curva da função de correlação para o $GdAl_2$ em presença ($H = 1T$) e ausência de campo. É mostrado também a diferença das curvas.

5.2.2 Aplicação para $TmAl_2$

No caso do $TmAl_2$ ($J = 6$, $g = 3/2$), como a direção de fácil magnetização é a $\langle 110 \rangle$ o “cristal” foi girado de forma que essa direção resulte orientada ao longo do eixo J_z . Isto implica que $\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0$ quando o campo magnético aponta na direção $[110]$ (eixo J_z). Considerando o hamiltoniano de íon único para o $TmAl_2$, na aproximação de campo médio, com parâmetros de CEF , $W=0,04$ meV e $x=0,5$, a campo magnético nulo e parâmetro de troca $\eta = 11,45T^2/\text{meV}$ (equivalente a uma integral de troca $I_{ex} = 11,29 \times 10^{-3}$ meV), na região de altas temperaturas os níveis de energia são:

Tabela 5.2: Níveis para o sistema de íon único ($TmAl_2$).

Nível	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
E (meV)	0	0,71863	1,15863	4,23863	5,83726	7,75863

A partir destes valores pode-se deduzir os níveis de energia de dois-íons (sem correlação) pela somatória dos níveis de energia individuais. A tabela 5.3 mostra os 20 níveis de energia excitados correspondentes em ordem decrescente, sendo que o nível fundamental tem energia nula ($a_0 + a_0$).

Tabela 5.3: Níveis excitados para o sistema de dois íons ($TmAl_2$) sem correlação.

	$E_i + E_j$	E_{ij} (meV)		$E_i + E_j$	E_{ij} (meV)
01	$a_5 + a_5$	15.5173	11	$a_4 + a_1$	6.55589
02	$a_5 + a_4$	13.5959	12	$a_4 + a_0$	5.83726
03	$a_5 + a_3$	11.9973	13	$a_3 + a_2$	5.39726
04	$a_4 + a_4$	11.6745	14	$a_3 + a_1$	4.95726
05	$a_4 + a_3$	10.0759	15	$a_3 + a_0$	4.23863
06	$a_5 + a_2$	8.91726	16	$a_2 + a_2$	2.31726
07	$a_3 + a_3$	8.47726	17	$a_2 + a_1$	1.87726
08	$a_5 + a_1$	8.47726	18	$a_1 + a_1$	1.43726
09	$a_5 + a_0$	7.75863	19	$a_2 + a_0$	1.15863
10	$a_4 + a_2$	6.99589	20	$a_1 + a_0$	0.71863

A figura 5.31 esquematiza os níveis de energia sem e com correlação. Na região entre 110-120K estão indicados os níveis de energia de íon único. Como está sendo tratado o caso $J = 6$, tem-se $2J + 1 = 13$ níveis desdobrados em 3 tripletos, 1 dubleto e 2 singletos na

região de temperatura considerada em que os efeitos do campo cristalino são dominantes. Da combinação destes níveis seguem, como exemplo, os 21 níveis *CEF*, para o caso de dois-íons sem correlações, correspondentes à faixa de temperaturas entre 102 e 107K.

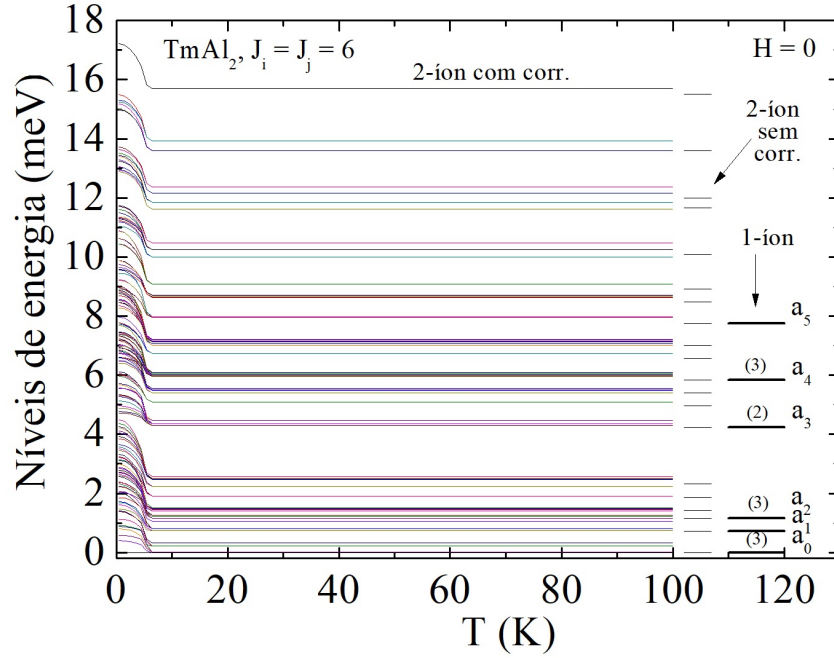


Figura 5.31: Esquema dos níveis de energia com e sem correlação.

Considerando correlações na aproximação de pares de spins (modelo de Oguchi), a distribuição de níveis na região de 100 K pode ser associada a aquelas correspondentes, ao mesmo modelo, sem correlações. Devido ao campo cristalino podem ser observados 71 níveis (do total de $13^2=169$ níveis) distribuídos entre 0 e 15,696 meV ao redor de 100 K. O estado fundamental com energia nula tem degenerescência 2 e os restantes 167 níveis são indicados na tabela 5.4 (degenerescências são indicadas entre parênteses). Quando a temperatura diminui até T_C , os níveis de energia são drasticamente alterados pelas interações magnéticas. As correlações são mostradas na figura 5.32 para campo magnético nulo e de 7 T.

Tabela 5.4: Níveis excitados de energia para $T = 100$ K no sistema $TmAl_2$ considerando correlações (degenerescências são indicadas entre parênteses).

15.696(1)	11.840(3)	9.087(3)	7.967(3)	7.066(3)	6.014(3)	5.477(3)	4.307(3)	1.507(1)	1.163(3)
13.934(3)	11.620(2)	8.705(1)	7.221(2)	7.014(1)	6.012(2)	5.399(3)	2.577(1)	1.491(1)	1.060(1)
13.600(3)	10.471(3)	8.686(1)	7.212(3)	6.743(3)	5.995(2)	5.095(2)	2.511(3)	1.479(2)	0.813(3)
12.379(2)	10.244(3)	8.638(2)	7.185(1)	6.736(3)	5.963(1)	5.088(2)	2.483(3)	1.458(3)	0.752(3)
12.160(2)	10.243(3)	8.635(1)	7.156(3)	6.093(3)	5.957(1)	4.461(3)	2.469(2)	1.41(3)	0.338(1)
11.844(3)	9.993(3)	8.629(1)	7.133(2)	6.065(3)	5.545(3)	4.366(3)	2.24(3)	1.271(3)	0.228(3)
11.841(1)	9.092(3)	7.977(3)	7.121(3)	6.029(3)	5.514(3)	4.362(3)	1.913(3)	1.214(2)	0.022(3)

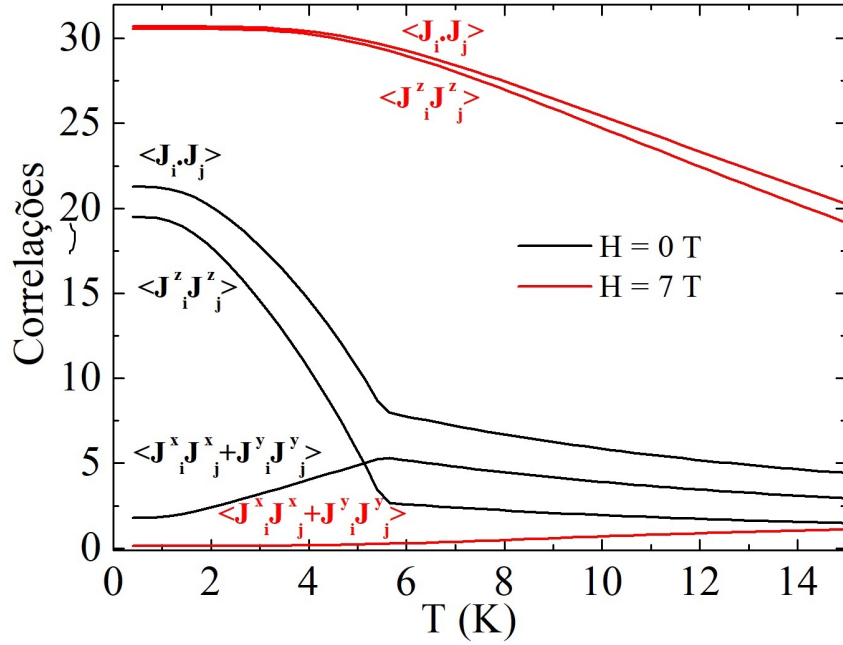


Figura 5.32: Curvas de correlação transversal, longitudinal e total para o $TmAl_2$, considerando os campos magnéticos de 0 T e 7 T.

A correlação $\langle J_i^z J_j^z \rangle$ decresce com o aumento da temperatura desde que o eixo fácil [110] esteja orientado paralelo ao eixo de quantização, isto é, a direção da magnetização $g\langle J_z \rangle$. Diferentemente a esta correlação longitudinal, a correlação transversal $\langle J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y \rangle$ tem um comportamento que depende da intensidade do campo aplicado na direção [110] do cristal. Para campo nulo se observa um máximo em T_C e um valor residual em baixas temperaturas. Para um campo de 7 T é observado um comportamento usual, o aumento de $\langle J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y \rangle$ com a temperatura devido ao favorecimento do plano xy ao diminuir o ordenamento magnético na direção z.

Para comparação, na figura 5.33 são mostrados os níveis de energia do $TmAl_2$ para

campo magnético $H=7\text{T}$. No caso de dois íons, os cálculos foram realizados com os mesmos parâmetros CEF do campo médio, mas a integral de troca foi ajustada para $12,20 \times 10^{-3} \text{ meV}$ a fim de obter o mesmo valor de T_C .

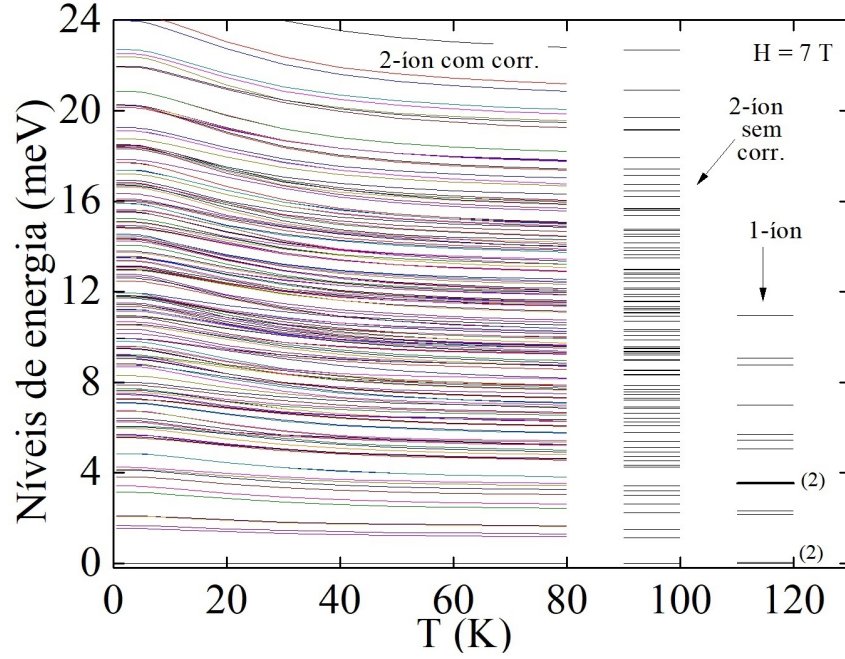


Figura 5.33: Níveis de energia para o $TmAl_2$ na presença de campo magnético externo de 7 T.

Note-se que os níveis de energia tem um comportamento relativamente suave em relação ao comportamento em baixas temperaturas para campo nulo (em que o esquema de níveis CEF é fortemente influenciado pela energia de troca).¹

Na figura 5.34 é mostrado o comportamento da correlação na região de altas temperaturas. Comparação dos resultados calculados com a equação (2.68) mostra que a aproximação é excelente. Os resultados confirmam a adequação dos cálculos realizados.

¹NOTA: Se $\Delta=1$ (Ising), $\langle J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y \rangle = 0$ para todas as temperaturas e campos magnético externos paralelos a $[110]$.

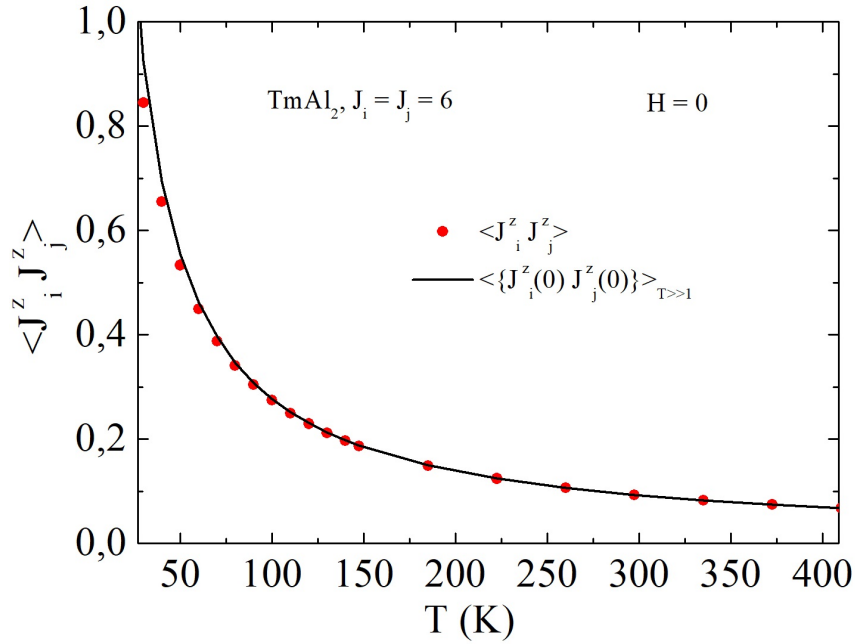


Figura 5.34: Continuação da curva da figura 5.32 (pontos) com a aproximação através da equação (2.68) (linha contínua).

5.2.3 Aplicação para $TbAl_2$

Para o $TbAl_2$, a direção de fácil magnetização é na direção cristalográfica [111] como resposta aos efeitos do campo cristalino. As equações (2.36)-(2.37) descrevem o campo cristalino se J_x , J_y e J_z coincidem com as arestas do cristal. Dada a direção fácil, convém usar a equação (2.39). No caso de íon único (campo médio) as matrizes resultantes a diagonalizar são da ordem 13x13 pois o momento angular total é $J = 6$. Já no caso de dois-íons as matrizes resultam de ordem 169x169. Como primeiro resultado, mostramos na figura 5.35 as curvas calculadas de magnetização utilizando a aproximação de campo médio (em preto) e o hamiltoniano de Heisenberg utilizando a aproximação de pares (em vermelho). Alguns dos parâmetros utilizados nos cálculos foram incluídos na figura. Seguindo a rota da aproximação de pares mostramos um detalhe grosso da região da transição (anexo inferior). Para ilustrar um detalhe mais fino da transição podemos observar o início da região paramagnética (anexo superior). Em princípio, na aproximação de campo médio esperamos uma magnetização nula acima de T_C , mas observamos uma pequena subsistência da magnetização, pois a auto consistência é considerada satisfeita para uma diferença $\delta = 10^{-6} \mu_B$ (como indicado no capítulo 4). No caso da aproximação de pares, a referida subsistência é devida principalmente à contribuição das correlações.

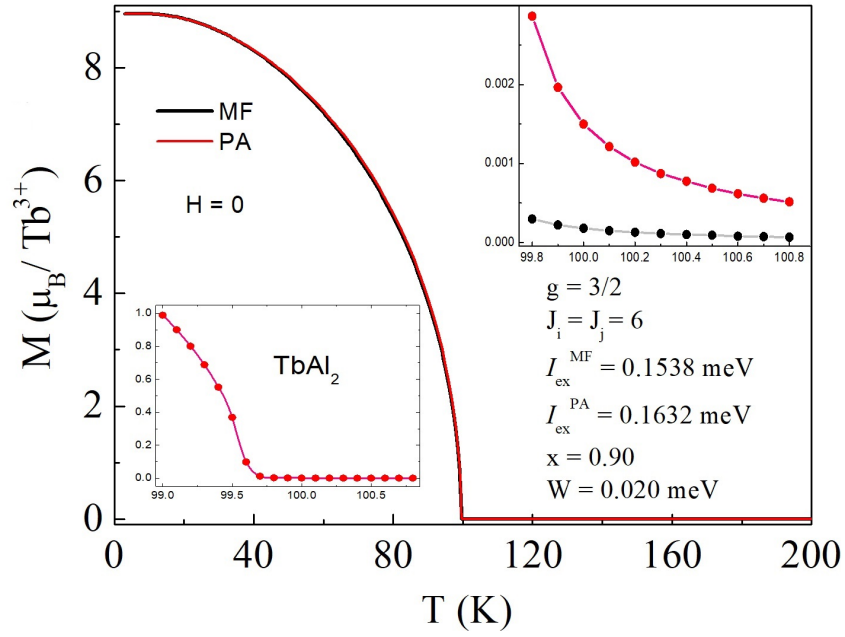


Figura 5.35: Curvas calculadas de $M \times T$ na aproximação de campo médio (MF) e na aproximação de pares (PA). Anexo inferior: Região da transição no caso PA. Anexo superior: Região paramagnética no caso MF e PA.

As curvas da função de correlação correspondentes aos casos de campo nulo e de 5 T são mostradas na figura 5.36. Como o campo aplicado na direção fácil tende a diminuir as flutuações, a função de correlação diminui.

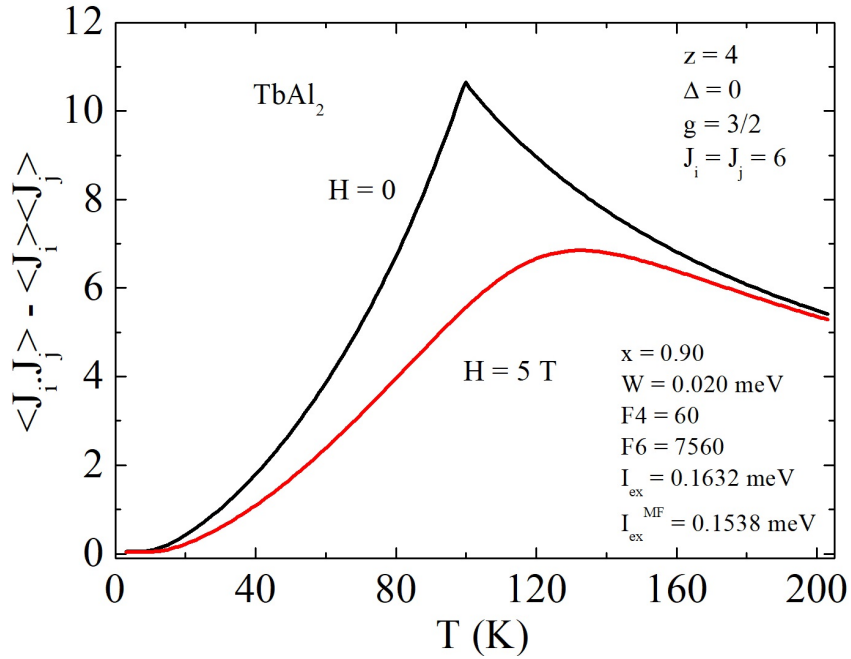


Figura 5.36: Curvas calculadas da função de correlação em ausência e presença de campo de 5 T em TbAl_2 .

Para observar a influência das correlações na entropia magnética, calculamos as entropias magnéticas nas aproximações MF e PA mostradas na figura 5.37. Encontramos que as entropias sofrem uma pequena diminuição quando uma interação de dois-íons é considerada em relação ao caso de íon único. As diferenças são menores na região de baixas e de altas temperaturas. Estes resultados sugerem examinar curvas experimentais de calor específico, a partir das quais pode se extrair o comportamento da contribuição magnética à entropia. Uma dificuldade é a extração da componente magnética pelo que seria mais conveniente examinar a variação de entropia (potencial magnetocalórico isotérmico).

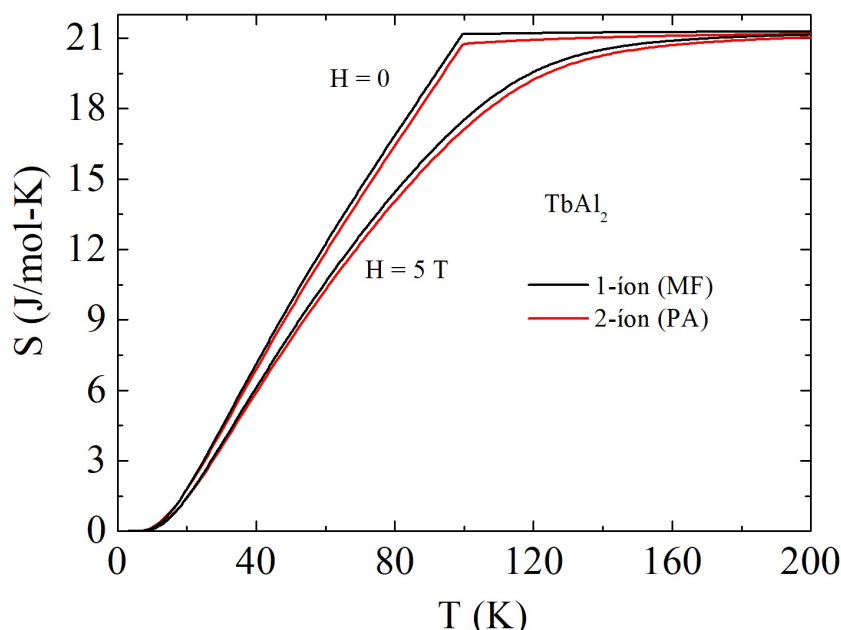


Figura 5.37: Curvas calculadas da entropia magnética em ausência e presença de campo de 5 T em $TbAl_2$ para os casos MF e PA.

Da diferença de entropias magnéticas sem e com campo magnético obtemos as curvas mostradas na figura 5.38 para os casos MF e PA. No detalhe pode-se observar que na região da transição a consideração do par de íons resulta em uma pequena diminuição de ΔS .

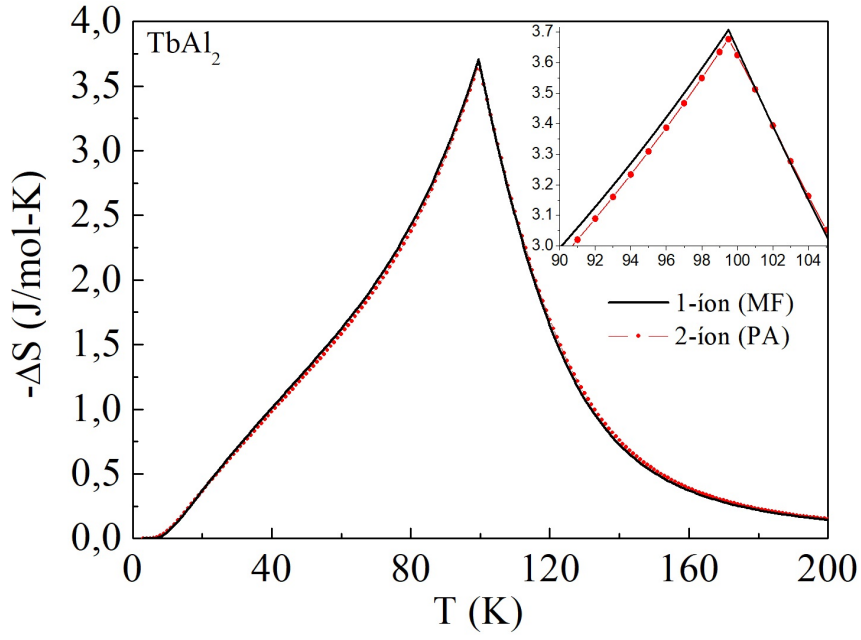


Figura 5.38: Curvas calculadas da variação de entropia magnética para uma mudança de campo magnético desde 0 até 5 T em $TbAl_2$ para os casos MF e PA. É mostrado o detalhe na região de transição.

O mesmo resultado foi reportado por Alvarez e colaboradores [70] para $DyAl_2$ e $ErAl_2$ que possuem momento angular total de $15/2$. A aproximação usada, por esses autores, foi aquela descrita na seção 2.8, isto é, baseada nas equações de movimento das funções de Green. Na abordagem (ver a seção 3.1), a energia derivada das correlações fornecem o calor específico de onde a entropia é determinada. Como na aproximação usada os autovalores e autovetores correspondem ao hamiltoniano sem perturbação, a influência das flutuações magnéticas sobre ΔS deve conter uma imprecisão. Tal imprecisão é observado nas curvas da referência [70] em que ΔS (obtida por esses autores) envolve a curva que inclui as correlações, em toda a faixa de temperaturas, resultando por tanto em menores valores da área envolvida.

Sabemos que a regra das áreas deve ser satisfeita pelo que passamos a testar sua validade em nossas curvas calculadas. Para isto, consideramos na figura 5.39 as curvas de magnetização (isocampo) obtidas para $TbAl_2$.

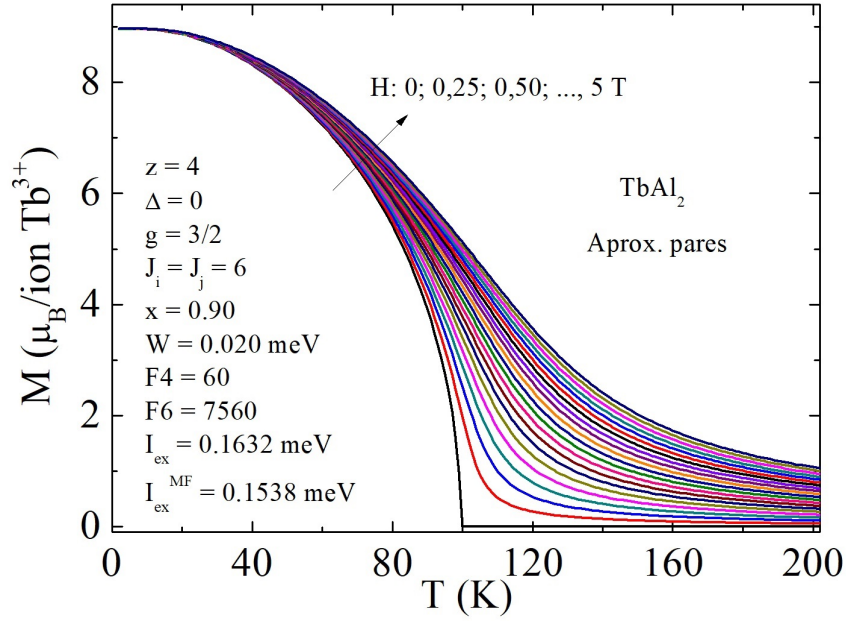


Figura 5.39: Curvas calculadas da magnetização para campos magnéticos na faixa de 0 até 5 T em TbAl_2 para o caso PA. São mostrados os parâmetros de cálculo.

A magnetização espontânea (por íon) é ligeiramente menor que o valor gJ devido à ação do campo cristalino. Como na região de muito baixas temperaturas as flutuações são desprezíveis, os valores de magnetização nos modelos MF e PA são iguais. Isto significa que as áreas sob as curvas $-\Delta S \times T$ (em toda a região de temperaturas) devem ser iguais.

Principalmente, ao considerar duas isotermas (exemplificamos com 2 e 202K) as áreas $M \times H$ devem definir a área $-\Delta S \times T$ na região de temperaturas $2\text{K} \leq T \leq 202 \text{ K}$. Isto é corroborado na figura 5.40 em que a área $-\Delta S \times T$ resulta 235,39 J/mol e pela rota das isotermas é a diferença 250,32 ($T = 2 \text{ K} \rightarrow \infty$)-15,06 ($T = 202 \text{ K} \rightarrow \infty$) = 235,26 J/mol. Assim, a abordagem envolvendo funções de Green deve ser revista a fim de ser consistente com a regra das áreas.

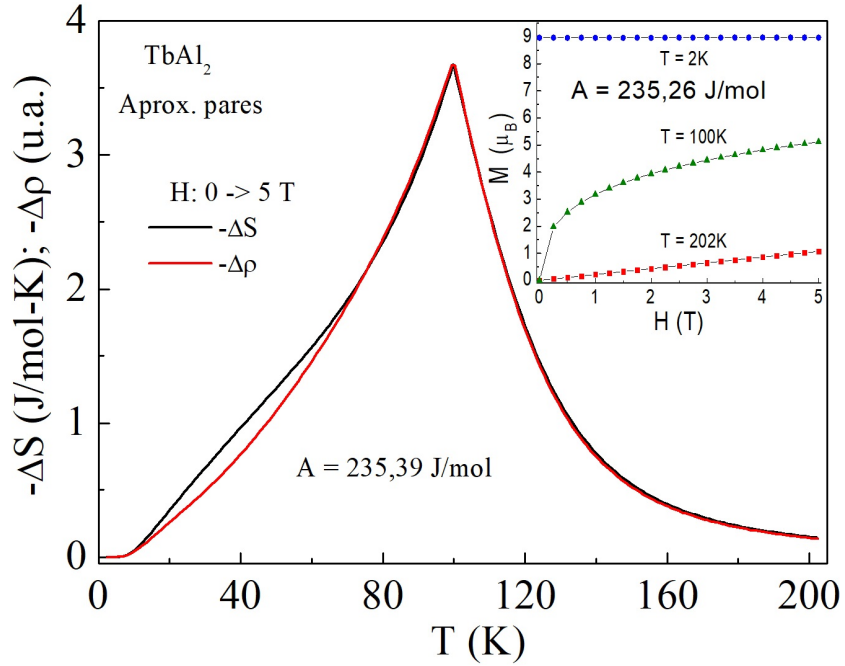


Figura 5.40: Curvas para a determinação das áreas. A figura principal é a variação de entropia junto à variação da resistividade elétrica para H : 0 até 5 T em $TbAl_2$ no caso PA. No anexo são mostradas as isotermas 2, 100 e 202K.

O espalhamento descrito pela equação (2.85) para íon-único corresponde ao caso inelástico (isto é, com spin flip). No espalhamento devido a dois-íons tem-se adicionalmente o caso inelástico sem spin flip (em que muda o spin total, mas não a sua projeção). Esta segunda contribuição à resistividade foi desconsiderada nos cálculos, porém, os níveis de energia de dois-íons com correlação foram usados junto ao caso inelástico com spin flip. A semelhança das curvas ΔS e $\Delta\rho$ (figura 5.40) é mantida como no caso de íon único (campo médio) reportado na referência [50].

Como complemento, determinamos as curvas de resistividade elétrica (contribuição magnética) mediante emprego das relações 2.85 e 2.86. Os resultados são bem semelhantes às curvas da entropia na figura 5.37 pelo que mostramos apenas a diferença $-\Delta\rho$ na figura 5.40.

5.3 Aplicação em sistemas 3d

Nos sistemas em que o magnetismo é baseado nos elétrons 3d, no caso de se estabelecer o quenching do momento angular orbital, as propriedades magnéticas serão inteiramente devidas às interações de spin. Tratamos aqui o caso em que os momentos magnéticos esta-

belecidos estejam localizados em sítios de uma rede cristalina e seja justificado o emprego da aproximação de pares. O caso de momentos magnéticos itinerantes pode ser tratado usando outras aproximações como o modelo de Hubbard, por exemplo. Nesta seção serão estudadas as propriedades termodinâmicas de sistemas baseados em Mn usando o hamiltoniano de Heisenberg simplificado através do modelo de pares. Para essa finalidade serão calculadas curvas de magnetização, variação de entropia, correlação e as pertinentes aos expoentes críticos de interesse.

5.3.1 Aplicação para $LaMnO_3$

Os óxidos de manganês apresentam estrutura perovskita (ABO_3), onde A, B e O tem posições bem definidas. O sítio A é ocupado por íons de terras raras (Y, La, Pr, Nd) ou íons bivalentes de metais alcalinos terrosos, enquanto o sítio B é normalmente preenchido por íons de manganês.

A estrutura perovskita ideal é a cúbica, na qual, o cátion maior (A) ocupa o centro do cubo, o cátion menor (B) ocupa os vértices e as arestas são ocupadas por ânions (oxigênio), figura (5.41). No entanto, o composto pode sofrer algumas distorções que podem ser oriundas do efeito Jahn Teller [93] ou estarem associadas a inserção de íons com raios iônicos diferentes no sítio A. Desta forma, a estrutura pode passar a ser: tetragonal, monoclínica, romboedral ou ortorrômbica.

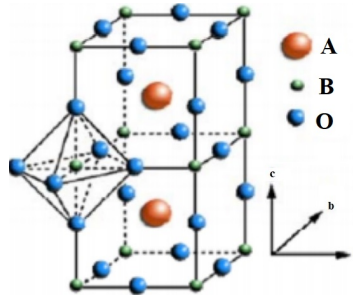


Figura 5.41: Estrutura perovskita ideal.

A classificação no que diz respeito a estrutura do óxido de manganês é feita com base na análise de um fator de tolerância (t), introduzido por Goldschmidt [94] e definido por:

$$t = \frac{R_x + \langle R_A \rangle}{\sqrt{2}(R_x + \langle R_B \rangle)} \quad (5.11)$$

Com $\langle R_A \rangle$ e $\langle R_B \rangle$ sendo os raios iônicos médios dos cátions localizados no sítio-A e sítio-B (Mn), respectivamente, e R_x sendo o raio atômico do ânion. Segundo Goldsch-

midt, em estruturas próximas ao ideal (estrutura cúbica), t se aproxima de 1 e o ângulo de ligação entre $\langle Mn - O - Mn \rangle$ é igual a 180° , porém é comum encontrar valores menores que 1,0 devido as distorções das células unitárias. Assim, quando $0,96 < t < 1$ a estrutura é rômica com ângulo de ligação entre $\langle Mn - O - Mn \rangle$ próximo a 165° [95], enquanto que, para $t < 0,96$ tem-se uma estrutura ortorrômica (ângulo de ligação entre $\langle Mn - O - Mn \rangle$ próximo a 155° [95]) [96]. A equação (5.11) ainda pode ser reescrita em termos das distâncias entre os íons, da seguinte forma:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}(d_{Mn-O})} \quad (5.12)$$

onde d_{A-O} é a distância entre o íon do sítio-A e o oxigênio mais próximo, e d_{Mn-O} corresponde à menor distância entre o manganês e o oxigênio.

Os compostos do tipo $RMnO_3$ onde R é uma terra-rara são manganitas com estruturas cristalinas distorcidas. Estruturalmente, estas manganitas são divididas de acordo com o tamanho do seu raio iônico, podendo apresentar estruturas ortorrômica ou hexagonal. Para raios iônicos grandes, como: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd Tb e Dy, a cristalização ocorre em uma estrutura ortorrômica [97] e apresentam propriedades como ferroeletricidade, magnetorresistência colossal, entre outras. Os óxidos de manganês apresentam interações de troca dos tipos: dupla troca ou super troca.

Para o estudo desenvolvido ($LaMnO_3$) o hamiltoniano foi constituído, apenas, com os termos Zeeman e troca. Neste último, apenas interações de troca bilinear com primeiros e segundos vizinhos foram consideradas,

$$\hat{H} = -J_1(S_i.S_j) - J_2(S_i.S_k) - (3J_1 \langle S^z \rangle + J_2 \langle S^z \rangle + h)S_i^z - (3J_1 \langle S^z \rangle + h)S_j^z - (J_2 \langle S^z \rangle + h)S_k^z \quad (5.13)$$

Para o composto, $J = 2$ (no caso Mn^{3+}), $g = 2$ e $J_1 = I_{ex}^{(1)} = 1,66 \times 1,575$ meV interação de troca bilinear entre os primeiros vizinhos e $J_2 = I_{ex}^{(2)} = -1,16 \times 1,575$ meV interação de troca com os segundos vizinhos [98], resulta em uma matriz 25x25. O composto $LaMnO_3$ apresenta uma interação ferromagnética, com base no acoplamento com os primeiros vizinhos e antiferromagnético baseando-se no acoplamento com os segundos vizinhos.

Iniciamos o nosso estudo, verificando o comportamento das curvas de magnetização em função da temperatura, para os diferentes sítios considerados, conforme mostrado na figura 5.42. Na figura, os valores de magnetizações para os sítios “ i ” e “ j ” são positivos o que corresponde a um comportamento ferromagnético ($J_1 > 0$: interação com os primeiros

vizinhos), já para o sítio “ k ” a magnetização é negativa correspondente ao comportamento anti-ferromagnético ($J_2 < 0$: interação com os segundos vizinhos).

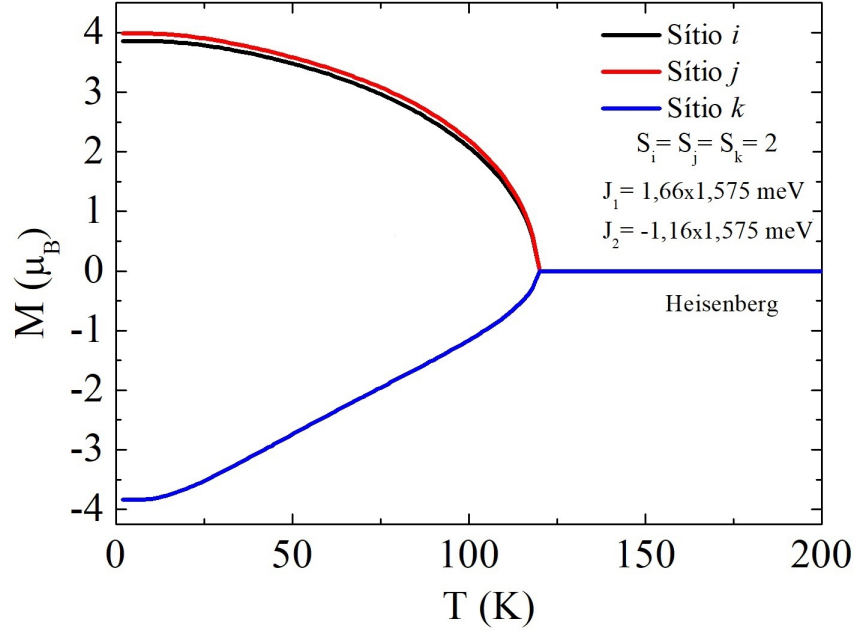


Figura 5.42: Magnetização *vs.* temperatura para os diferentes sítios i , j e k .

A figura 5.43 mostra a curva de magnetização total levando em consideração as contribuições dos primeiros e segundos vizinhos.

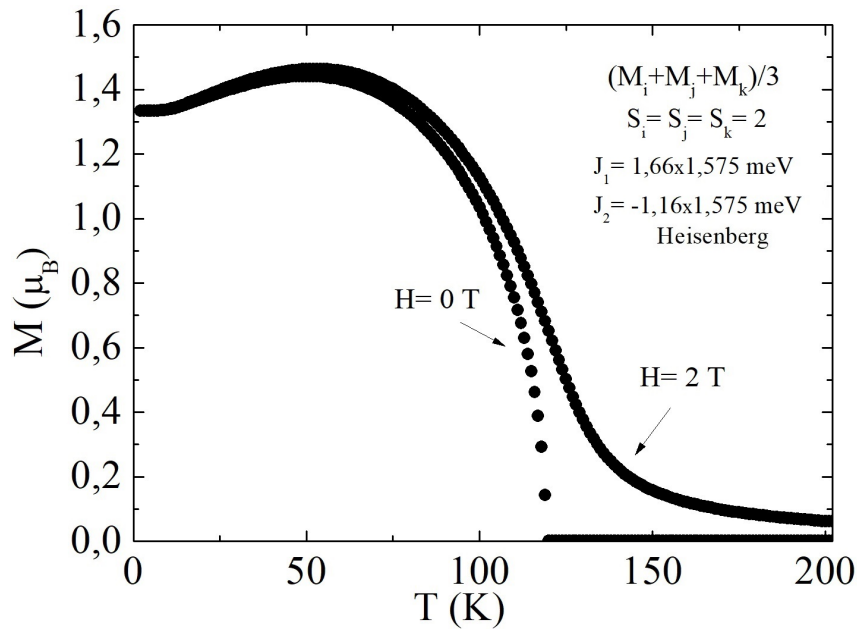


Figura 5.43: Curva de magnetização total para $S_i = S_j = S_k = 2$. A interação de troca bilinear com os primeiros vizinhos é dada por $J_1 = 1,66 \times 1,575$ meV e com os segundo vizinhos por $J_2 = -1,16 \times 1,575$ meV.

A figura 5.44 mostra o comportamento da variação da entropia magnética por mol (total e por sítio) para o $LaMnO_3$, com campo magnético externo entre 0 e $2T$, como função da temperatura. Nota-se que, nas regiões de baixa temperatura entre 0-50 K o valor da variação de entropia magnética total (via relação de Maxwell) apresenta valores menores que zero, proveniente da contribuição antiferromagnética do sistema.

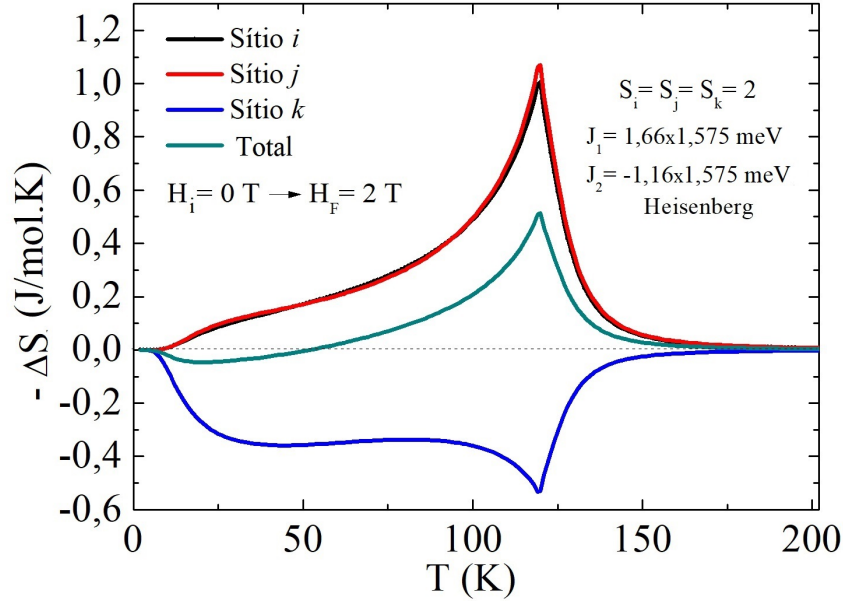


Figura 5.44: Variação de entropia magnética total e a contribuição dos sítios i , j e k .

Como um dos interesses deste trabalho é quantificar os efeitos da correlação para sistemas 3d, na figura 5.45 mostramos o comportamento das funções de correlação longitudinal ($\langle S_i^z S_j^z \rangle$) e transversal ($\langle S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \rangle$), calculadas para temperaturas entre 2,0 e 402,0 K na ausência e presença de campo magnético. Como S_z foi considerado o eixo de quantização (direção de aplicação do campo magnético externo), $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ diminui com a temperatura seguindo a tendência da magnetização ($g\langle S_i^z \rangle$). Tal diminuição favorece o aumento de $\langle S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \rangle$ até as proximidades de T_C em que a função diminui até 0 para $T \rightarrow \infty$. Já a figura 5.46 mostra os efeitos da correlação $\langle S_i^z S_k^z \rangle$ e $\langle S_i^x S_k^x + S_i^y S_k^y \rangle$, para as mesmas condições descritas no caso anterior (ver figura 5.43). No entanto, como o spin no sítio k contribui com uma interação antiferromagnética, $\langle S_i^z S_k^z \rangle$ é negativo e aumenta com a temperatura seguindo a tendência da magnetização ($g\langle S_k^z \rangle$) (ver figura 5.42), o que resulta na diminuição de $\langle S_i^x S_k^x + S_i^y S_k^y \rangle$ até as proximidades de T_C em que a função aumenta até 0 para $T \rightarrow \infty$.

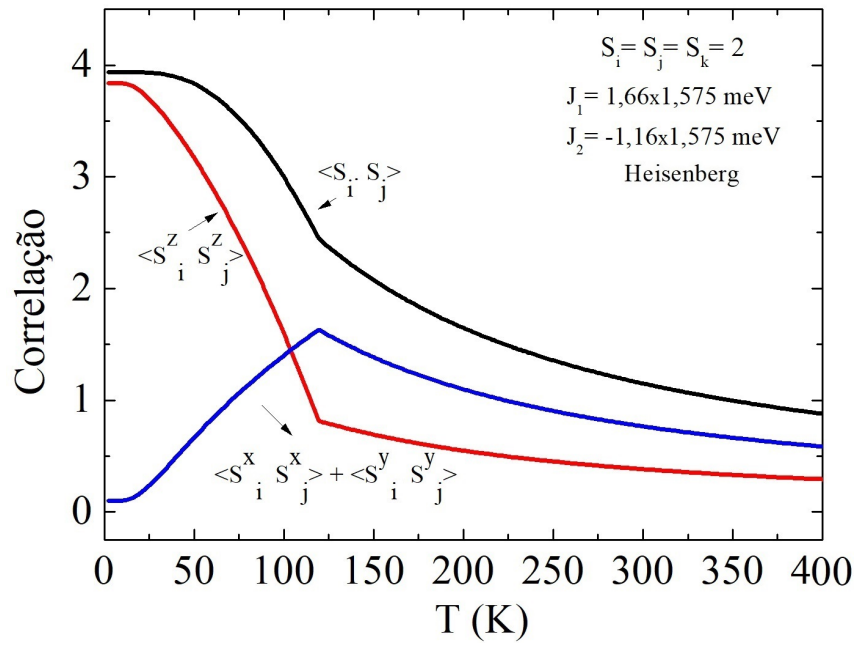


Figura 5.45: Correlação longitudinal, transversal e total entre os spins nos sítios i e j .

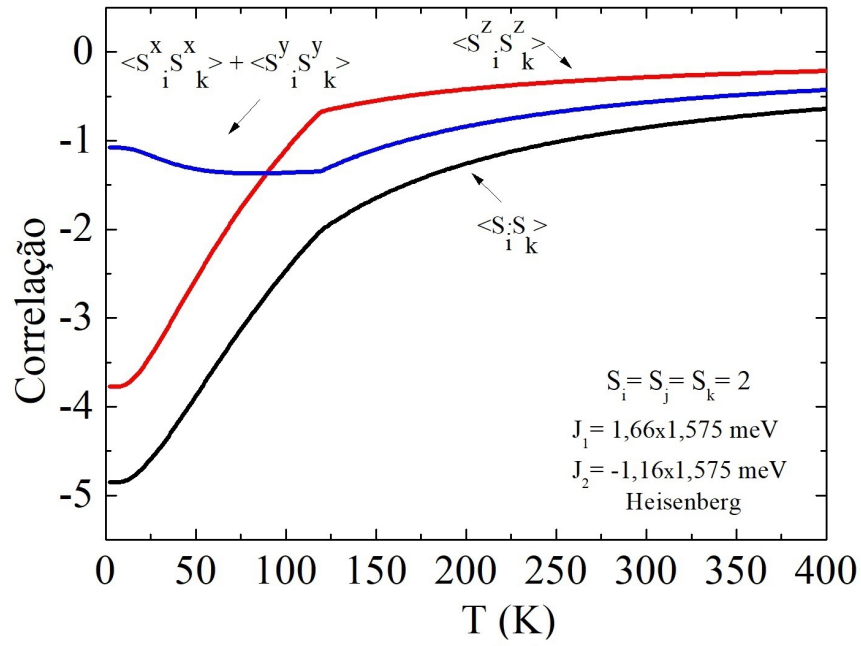


Figura 5.46: Correlação longitudinal, transversal e total entre os spins nos sítios i e k .

A figura 5.47 mostra as funções de correlação correspondentes a interação do spin i com seus primeiros (linha preta) e segundos (linha vermelha) vizinhos. Nesse caso foi considerando um *cluster* com três spins sendo que um par interage de forma ferromagnética e o outro antiferromagnética.

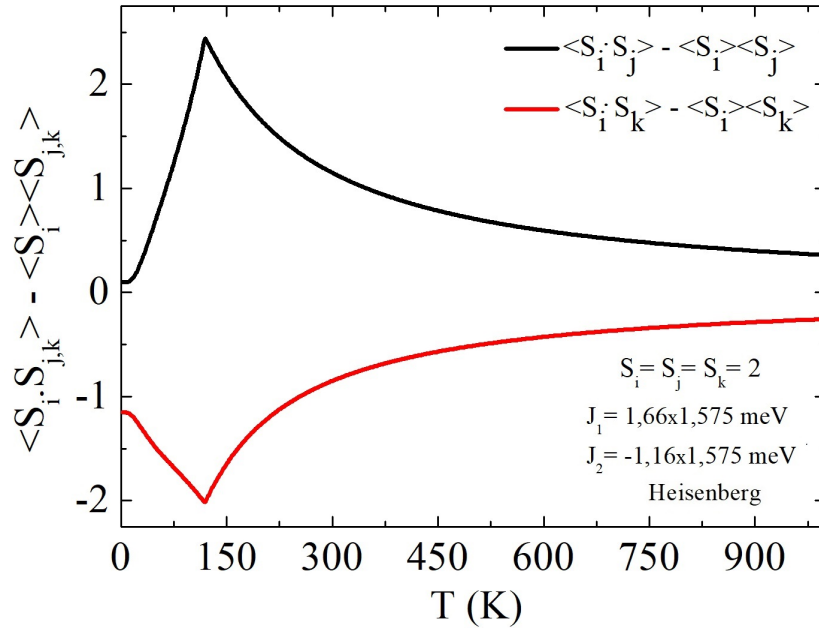


Figura 5.47: Função de correlação entre os spins do sítio i e j/k . A interação do spin i com seus primeiros vizinhos (j) foi representada pela linha preta e com os seus segundos vizinhos (k) pela linha vermelha.

Em relação as áreas, da figura 5.43 obtemos que o valor da magnetização espontânea é de $4\mu_B/3$. Para uma diferença de campo de 2T as áreas magnetocalóricas deduzidas são: $5,584 \times 8/3 = 14,89 \text{ J/mol}$, para $T_0 = 2 \text{ K}$, e $0,34 \text{ J/mol}$, para $T_0 = 202 \text{ K}$, de modo que, a área entre 2-202 K é igual a $14,55 \text{ J/mol}$.

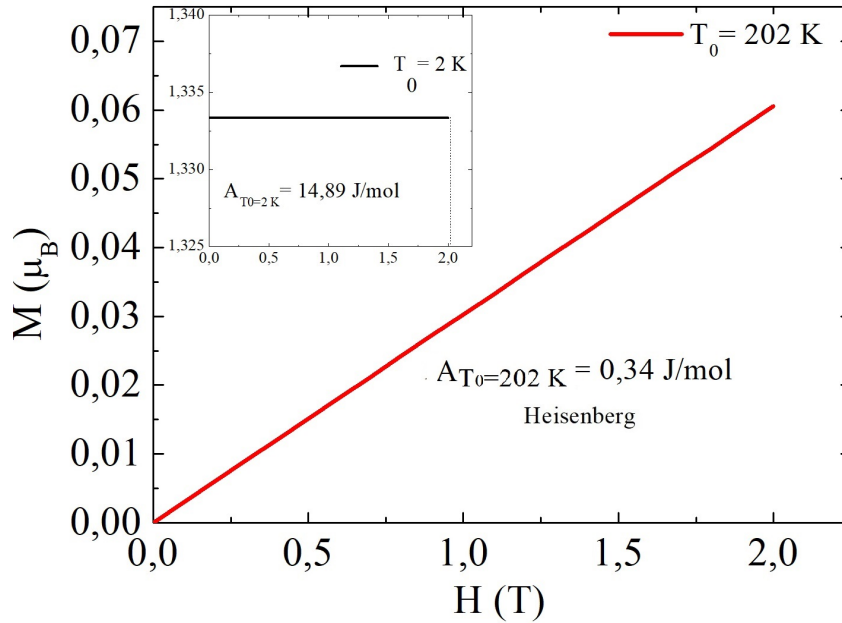


Figura 5.48: Área magnetocalórica através das curvas de magnetização. $A_{2-202 \text{ K}} = A_{T_0=2 \text{ K}} - A_{T_0=202 \text{ K}} = 14,55 \text{ J/mol}$.

Da relação de Maxwell, considerando primeiros e segundos vizinhos, determinamos que a área é 14,55 J/mol (figura 5.49) na região entre 2-202K, satisfazendo a regra das áreas.

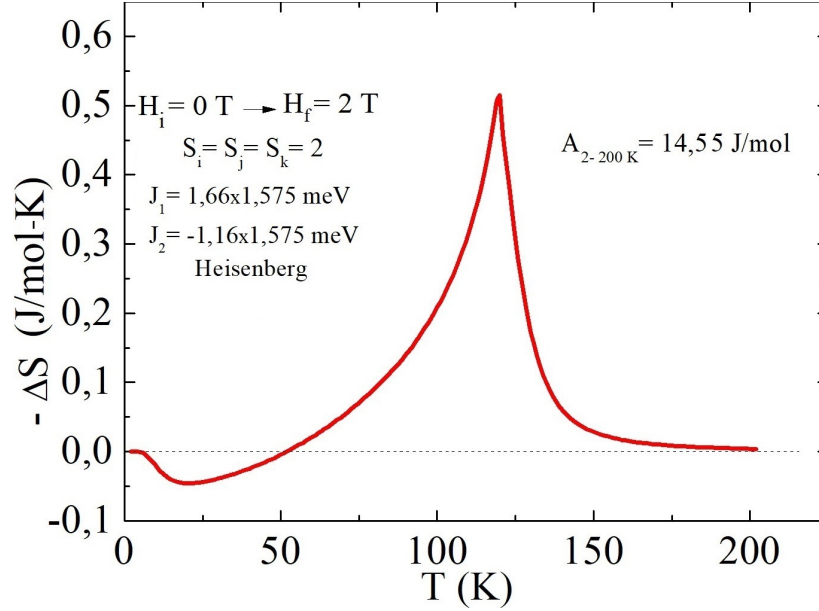


Figura 5.49: Variação da entropia para H:0-2 T no caso $S_i = S_j = S_k = 2$ (LaMnO_3).

Neste caso temos a contribuição de primeiros e segundos vizinhos para influenciar os valores dos expoentes críticos. Na figura 5.50 mostramos a curva de $M_s(T) (\partial M_s(T)/\partial T)^{-1} \times T$ a partir da qual é deduzido o expoente $\beta = 0,495$, o qual encontra-se em total acordo com os valores existentes na literatura.

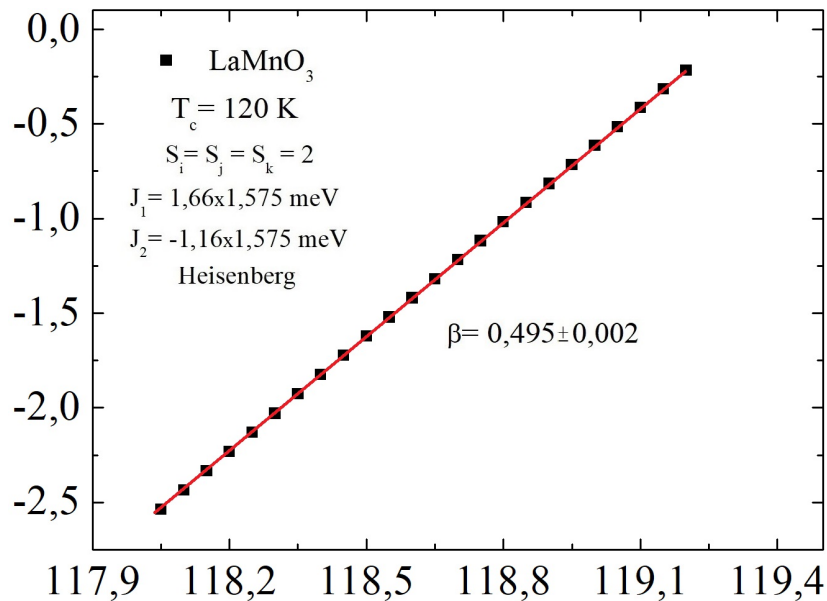


Figura 5.50: Curva para a determinação do expoente crítico β .

Na figura 5.51 mostramos a curva de $\ln(\frac{M}{\mu_B}) \times \ln(\frac{H}{1T})$ a partir da qual é deduzido o expoente $\delta = 3,337$. Através dos expoentes β , δ e com o uso da relação $n = 1 + \frac{\beta-1}{\beta\delta}$ obtemos o expoente $n = 0,694$.

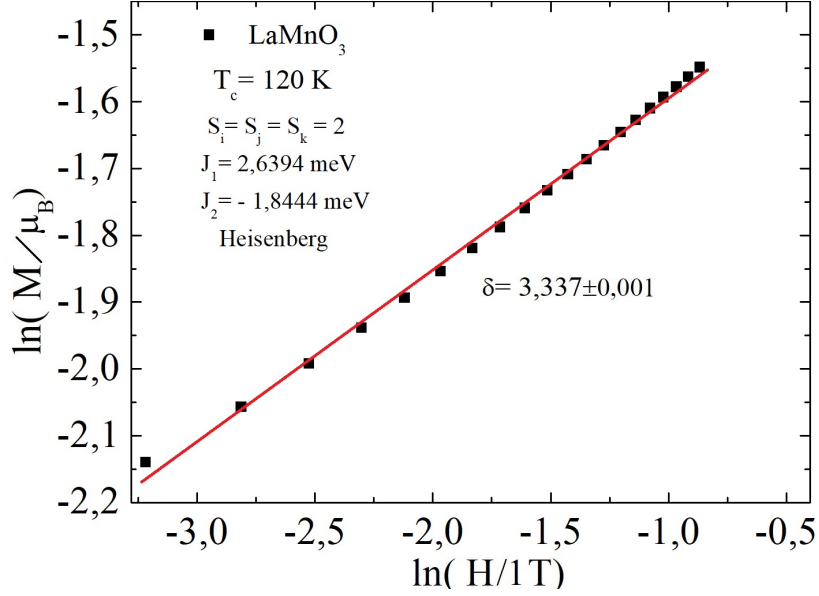


Figura 5.51: Curva para a determinação do expoente crítico δ .

O expoente crítico associado à curva magnetocalórica também pode ser deduzido a partir das curvas de ΔS_{Mag} vs. H (figura 5.52). Usando a aproximação de campo médio o expoente n assume o valor de $2/3$ ($T = T_C$). Neste caso obtivemos um resultado ligeiramente superior.

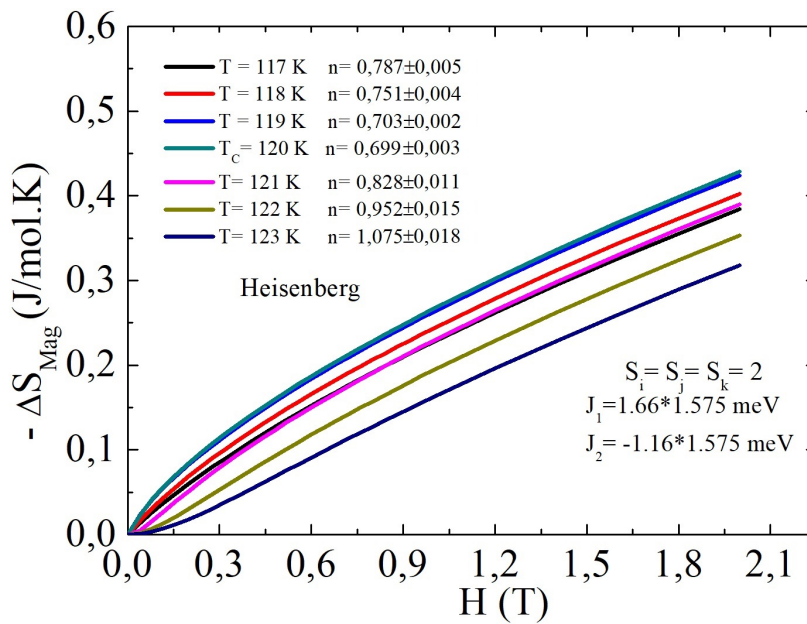


Figura 5.52: Curvas para a determinação do expoente crítico n no caso $S_i = S_j = S_k = 2$.

5.4 Aproximação de pares para spins mistos

Nos últimos anos houve um aumento considerável nos estudos teóricos das propriedades magnéticas de spins em duas redes diferentes utilizando o hamiltoniano de Heisenberg, isso por que, alguns trabalhos mostraram que as análises poderiam ser utilizadas para descrever certos tipos de materiais magnéticos, com base em dados experimentais [99–101]. Estes materiais geralmente são uni- e bi-dimensionais e contém dois diferentes íons metálicos magnéticos de diferentes valores de spins, que são distribuídos nas redes [102]. Para análise destes sistemas, os hamiltonianos envolvidos são geralmente simples, com baixa dimensionalidade, o que muitas vezes nos permite fazer tratamentos numéricos muito precisos (ver as referências [102, 103]).

A maioria dos trabalhos existentes na literatura apresentam análises para o modelo de Ising e poucos são os que utilizam o hamiltoniano de Heisenberg. Trabalhos recentemente desenvolvidos por A. Bobak e colaboradores (2009, 2016) [102, 104] e E. Albayrak (2017) [105] trataram de análises de propriedades magnéticas para spins mistos utilizando o hamiltoniano de Heisenberg com base na aproximação de pares de Oguchi. No entanto, poucos trabalhos se propõem a analisar propriedades magnetotérmicas. Neste trabalho propomos fazer tais análises em sistemas com spins mistos considerando $S_i = 9/2$ e $S_j = 7/2$.

O hamiltoniano empregado para descrever o sistema estudado leva em consideração apenas as interações com os primeiros vizinhos e a anisotropia uniaxial (D), ou seja, $J'_1 = J_2 = J'_2 = 0$ e

$$\hat{H} = -J_1[(1 - \Delta)(S_{iA}^x S_{jB}^x + S_{iA}^y S_{jB}^y) + S_{iA}^z S_{jB}^z] - h_i S_{iA}^z - h_j S_{jB}^z - D(S_{iA}^z)^2 \quad (5.14)$$

onde $h_i = J_1(z - 1) \langle S_{jB}^z \rangle$ e $h_j = J_1(z - 1) \langle S_{iA}^z \rangle$.

Inicialmente as análises foram feitas para spins $S_{iA} = 9/2$ e $S_{jB} = 7/2$, com $g = 2$ e $J_1 = 0,0862$ meV como parâmetros para o modelo de dois-íons (matriz 80x80). As curvas da figura 5.53 mostram a magnetização no sítio A ($g \langle S_i^z \rangle$), para o modelo de Ising. Nesta é verificado que a anisotropia uniaxial (aplicada no eixo Z) provoca a variação na magnetização do sítio A, no estado fundamental. A anisotropia uniaxial também influencia nos valores da temperatura crítica.

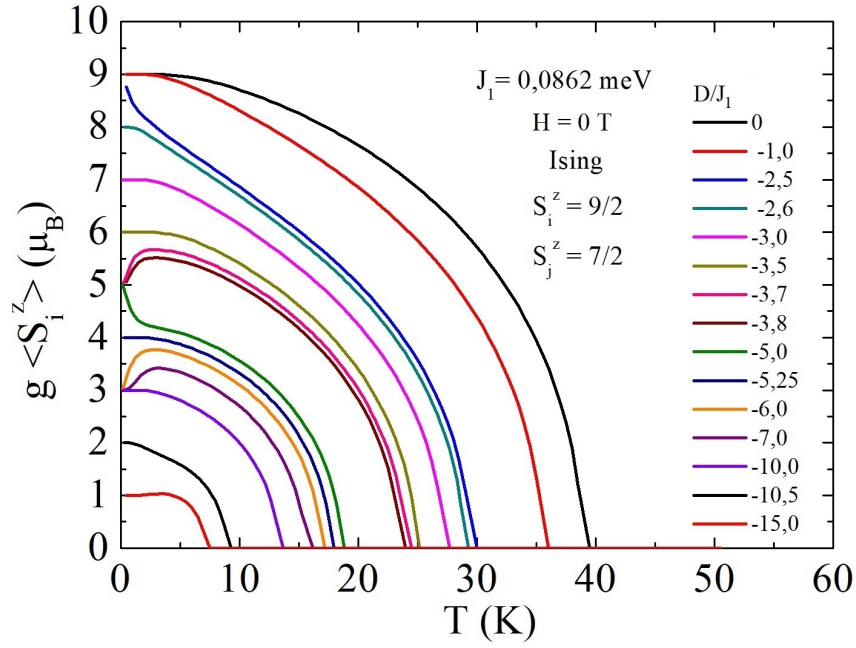


Figura 5.53: Curvas de magnetização para o sítio A, considerando o modelo de Ising ($\Delta = 1$).

A figura 5.54 mostra as curvas de magnetização para diferentes valores de anisotropia uniaxial considerando o modelo de Heisenberg, na qual, também é perceptível a influência da anisotropia uniaxial. No entanto, como o modelo também leva em consideração os eixos X e Y, essa influência é menor.

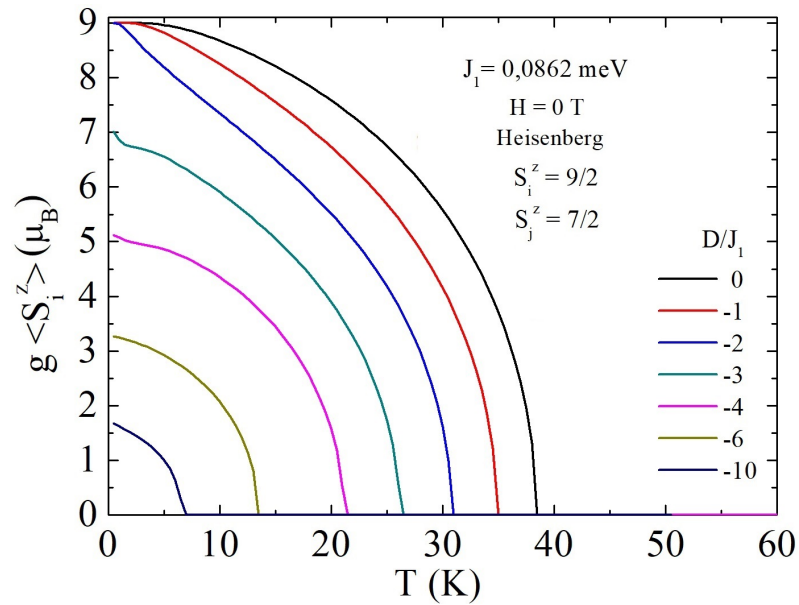


Figura 5.54: Curvas de magnetização para o sítio A, considerando o modelo de Heisenberg $\Delta = 0$.

Em ambos os casos a magnetização espontânea para o sítio A modifica-se para diferentes valores de D . No entanto, a magnetização espontânea no sítio B ($g\langle S_j^z \rangle$) mantém-se

constante independente do valor atribuído à anisotropia uniaxial, como se pode verificar na figura 5.55 (a), para o modelo de Ising e sofre leves variações quando o modelo de Heisenberg é considerado (figura 5.55(b)).

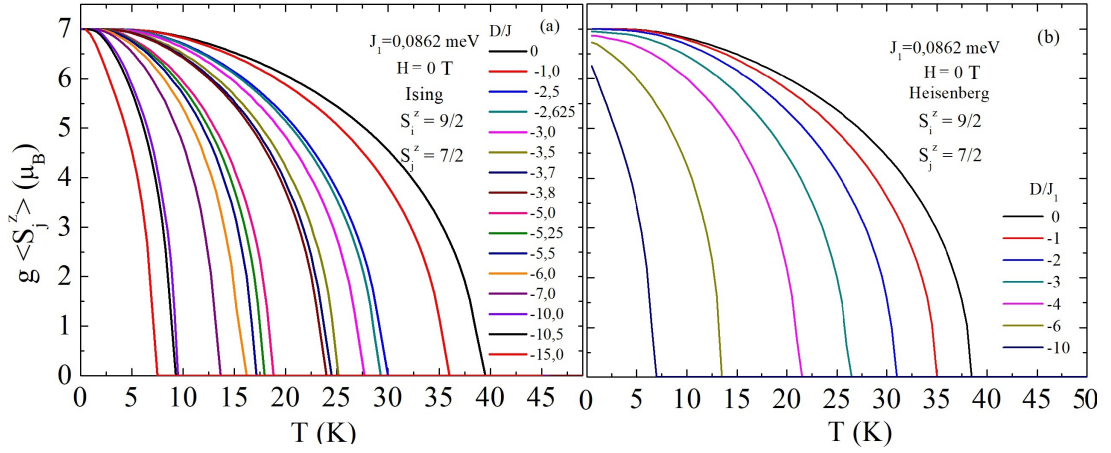


Figura 5.55: Curvas de magnetização para o sítio B. Modelo de Ising (a) e Heisenberg (b).

Realizamos cálculos para mostrar o comportamento da magnetização, no sítio i , para o estado fundamental, considerando diferentes valores de anisotropia uniaxial. Os resultados usando o hamiltoniano Ising são mostrados na figura 5.56 e os resultados de Heisenberg na figura 5.57. No caso de Ising para $-D/J_1 = 2,625; 3,5; 5,25; 10,5$ o estado fundamental corresponde a um dubleto. Por exemplo, para o caso de $-D/J_1 = 3,5$ os autovetores correspondentes ao estado fundamental são $\frac{1}{\sqrt{2}}|\frac{5}{2}\frac{7}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\frac{7}{2}\frac{7}{2}\rangle$ e $\frac{1}{\sqrt{2}}|\frac{5}{2}\frac{7}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\frac{7}{2}\frac{7}{2}\rangle$.

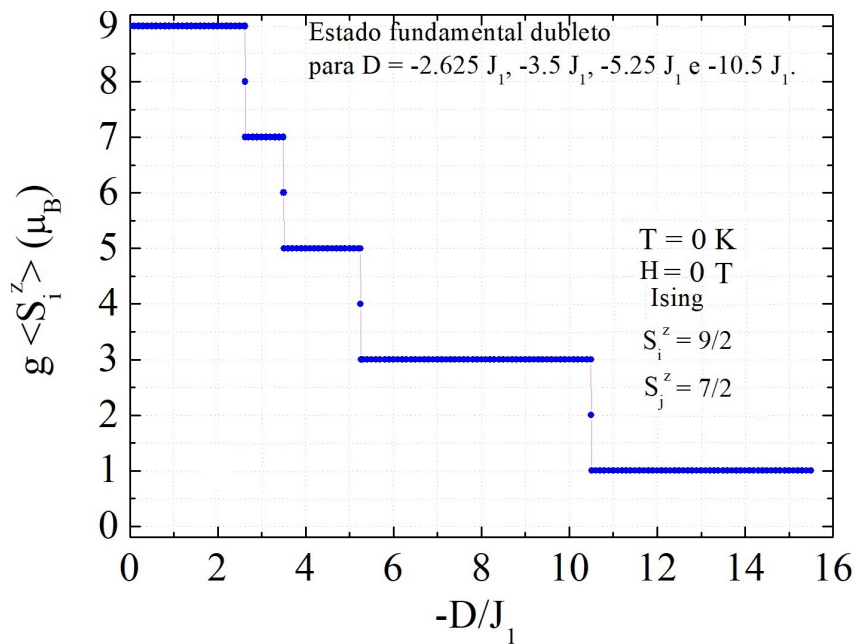


Figura 5.56: $g\langle S_i^z \rangle$ para diferentes valores de anisotropia uniaxial- modelo de Ising.

Para o caso de Heisenberg, figura 5.57, estados fundamentais dubletos não são observados e no lugar dos platôs existentes no caso Ising é observado um comportamento decrescente mostrando descontinuidades.

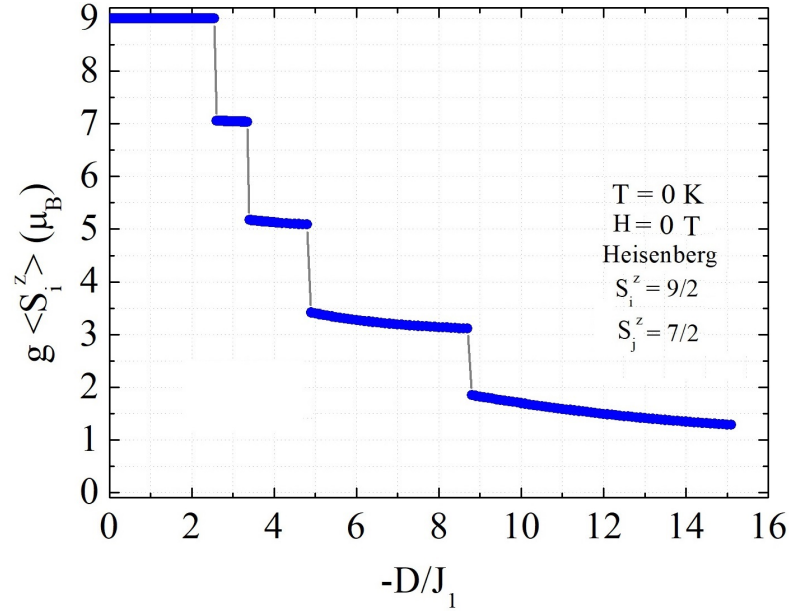


Figura 5.57: $g\langle S_i^z \rangle$ em função da anisotropia uniaxial- modelo de Heisenberg.

A figura 5.58 mostra o comportamento da magnetização no sítio j para diferentes valores de $-D/J_1$, considerando o hamiltoniano de Heisenberg. Nesta pode-se verificar que $g\langle S_j^z \rangle$ assume valores entre $6\mu_B$ e $7\mu_B$. Com descontinuidades nas mesmas posições que no caso anterior.

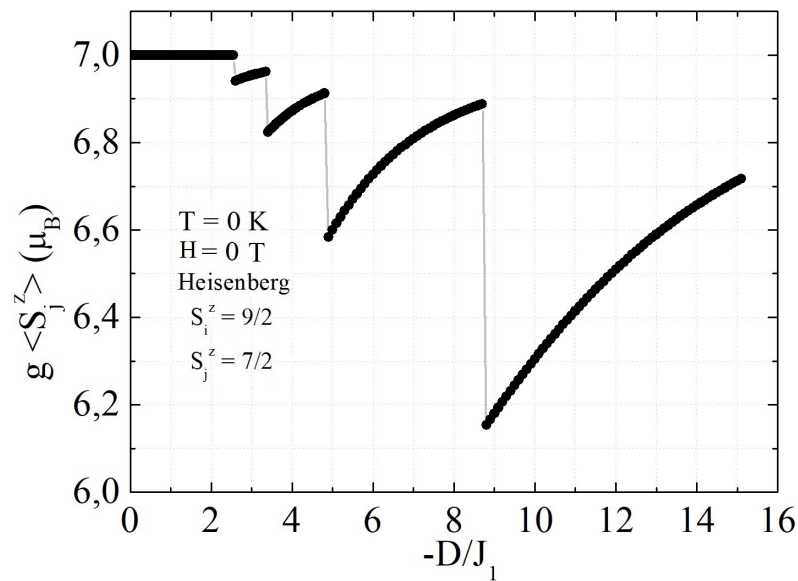


Figura 5.58: $g\langle S_j^z \rangle$ em função da anisotropia uniaxial- modelo de Heisenberg.

Para o modelo de Ising não foi observado nenhum comportamento anômalo no estado fundamental.

A seguir calculamos a correlação magnética longitudinal (figura 5.59) entre os spins S_i e S_j , considerando o modelo de Heisenberg. É notório que o aumento do valor modular da anisotropia uniaxial reduz a correlação entre os spins no eixo de fácil magnetização.

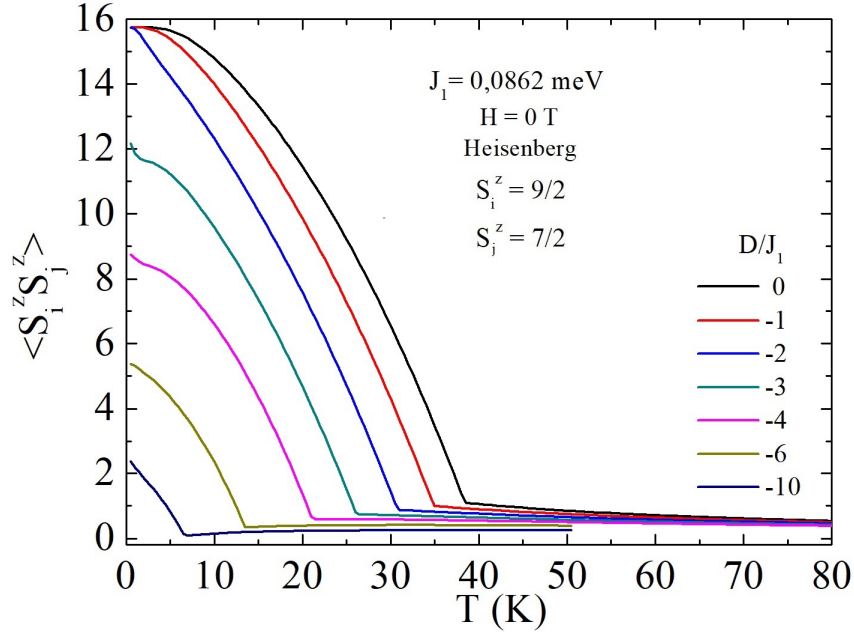


Figura 5.59: Correlação magnética longitudinal entre os spins S_i e S_j calculadas para diferentes valores de anisotropia uniaxial.

As correlações transversais $\langle S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \rangle$, para diferentes valores de anisotropia uniaxial (D), foram calculadas para temperaturas entre 0,1 e 80 K na ausência de campo magnético e são mostradas na figura 5.60. A direção S_z foi considerada o eixo de quantização, o que favorece o termo $\langle S_i^z S_j^z \rangle$, na região de baixas temperaturas quando comparadas com o termo $\langle S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \rangle$. Como mostrado nas figuras 5.54 e 5.55 o aumento de $|D/J_1|$ reduz a magnetização e consequentemente a correlação longitudinal, resultado em um favorecimento da correlação transversal (figura 5.60).

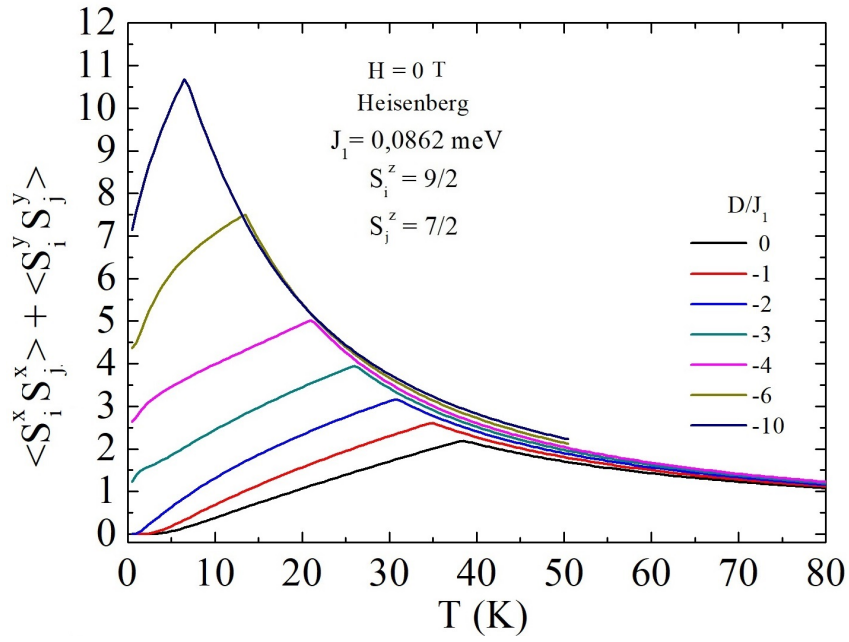


Figura 5.60: Comportamento da função correlação $\langle S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \rangle$ para diferentes valores de anisotropia uniaxial (modelo de Heisenberg).

A figura 5.61 apresenta curvas de variação de entropia magnética para diferentes valores de $-D/J_1$, usando a aproximação de pares no modelo de Heisenberg. Pode-se verificar que o crescimento de $-D/J_1$ provoca o decrescimento da temperatura crítica e uma alteração nos valores dos ΔS_{pico} , no entanto, essa mudança não apresenta uma tendência única em seu comportamento. Lembrando que fixamos $J_1 = 0,0862$ meV e $J'_1 = J'_2 = J_2 = 0$, consideramos unicamente o efeito da anisotropia uniaxial (através do parâmetro D) sobre a variação da entropia. Os picos principais representam as transições ferro- para- magnéticas, as contribuições anexas revelam os efeitos do campo cristalino. Para grandes valores de $-D/J_1$ as contribuições conformam picos secundários os quais diminuem e se alargam quando $-D/J_1$ vai ficando pequeno.

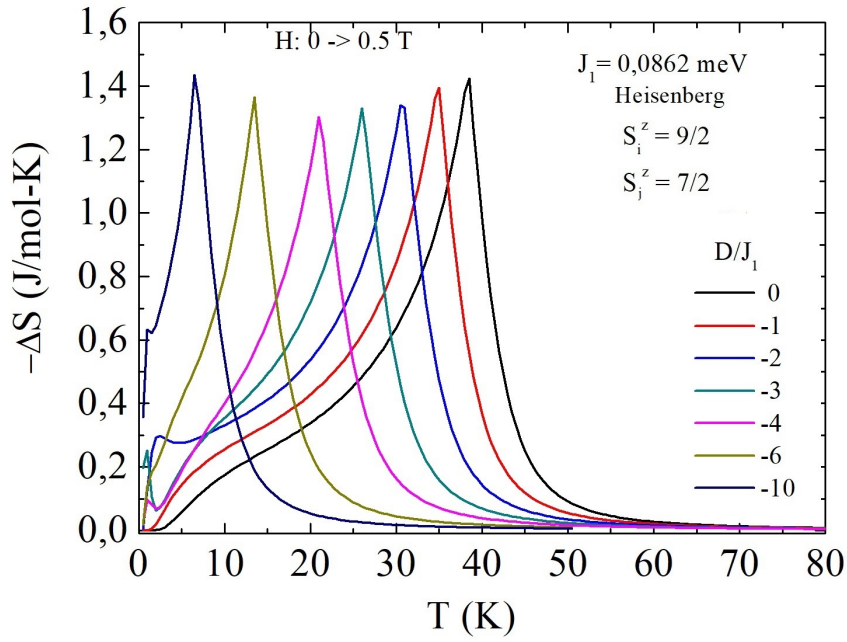


Figura 5.61: Efeito da anisotropia uniaxial sobre a variação da entropia para $H:0-0,5$ T (caso Heisenberg).

A seguir realizamos uma série de cálculos para observar o comportamento da magnetização e da variação de entropia magnética, enfatizando as áreas magnetocalóricas, magnetização espontânea e os expoentes críticos. Para isso considerando dois casos específicos: $D/J_1 = -3,5$ e $-10,5$ para os modelos de Ising e Heisenberg.

Iniciaremos mostrando o comportamento da magnetização espontânea ($T=0$ K) para diferentes valores de campo magnético aplicado. Alguns estudos existentes na literatura para temperaturas suficientemente baixas perto do estado fundamental, considerando o ferrimagneto de Ising para spins 1 e $3/2$ [106] e em antiferromagneto de Ising para spins $1/2$ e $3/2$ [107], mostram que cadeias de spins mistas apresentam platôs de magnetização no estado fundamental. Os platôs de magnetização são as situações onde a magnetização se mantém constante mesmo com a variação do campo magnético aplicado, caracterizada por um segmento de reta horizontal na curva de magnetização em função do campo externo aplicado. O surgimento desses platôs é atribuído as flutuações quânticas e as frustrações geométricas impostas em sistemas de baixa dimensionalidade [108] e apresentam propriedades “exóticas” nas regiões de campo externo baixo e com pouca agitação térmica (próxima ao estado fundamental). Apesar de sua real origem ainda ser um ponto de muito debate no meio científico, Oshikawa-Yamanaka-Affleck [109] encontraram uma condição para a ocorrência destes platôs de magnetização em modelos unidimensionais incluindo campo magnético externo (para detalhes veja a referência indicada).

Comportamento similar aos existentes na literatura é apresentado na análise a seguir. Consideramos um ferromagneto composto de spins $7/2$ e $9/2$, na presença de campo magnético externo, com anisotropia uniaxial negativa e observamos o surgimento de platôs de magnetização, resultantes da interação entre partículas de diferentes spins.

A figura 5.62 mostra os resultados obtidos quando o hamiltoniano considerado é o de Ising. Neste caso, escolhemos $D/J_1 = -3,5$ e podemos perceber que, para $T = 0K$ e $H = 0T$, a magnetização assume o valor de $6\mu_B$. À medida que o campo magnético externo aumenta surgem dois platôs de magnetização, com valores de $g\langle S_j^z \rangle = 7\mu_B$ e $9\mu_B$, com campo magnético de saturação (h_s) próximo à $5,211T$. Além do campo magnético de saturação é possível verificar a existência de um campo crítico (h_C) bem pequeno, próximo a 0 T , no qual, a magnetização muda de $6\mu_B$ para $7\mu_B$. A aplicação de um campo mínimo equivale a uma mínima diminuição no módulo de D (vide figura 5.56). Estas ações redefinem um novo estado fundamental comum originando a descontinuidade na magnetização.

A magnetização, no estado fundamental, para o sítio B (S_j), considerando o modelo de Ising mantém-se constante ($g\langle S_j^z \rangle = 7\mu_B$) para qualquer valor de campo magnético aplicado.

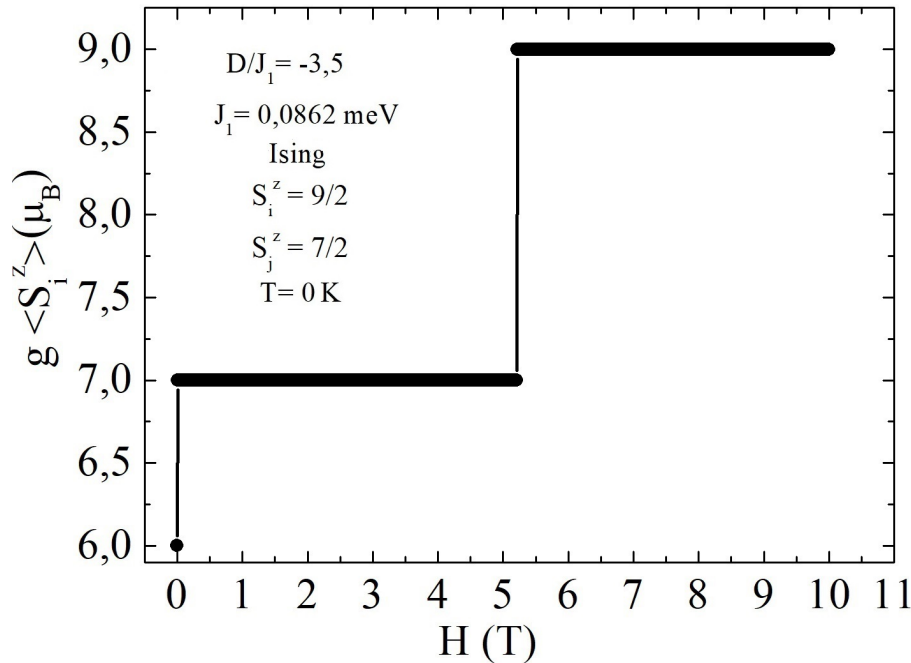


Figura 5.62: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1 = -3,5$ considerando o modelo de Ising.

A figura 5.63 considera o caso em que $D/J_1 = -10,5$, para o hamiltoniano de Ising,

a magnetização espontânea ($T = 0K$) assume o valor de $2\mu_B$ para campo nulo. À medida que o campo aumenta surgem quatro platôs magnéticos. O primeiro ocorre em um valor de campo próximo a zero (h_{c1}) quando $g\langle S_i^z \rangle$ muda de $2\mu_B$ para $3\mu_B$, uma segunda descontinuidade ocorre em 15,64 T (h_{c2}) quando a magnetização assume $5\mu_B$, esse valor é mantido até 31,27 T (h_{c3}), no qual a magnetização assume o valor de $7\mu_B$ e finalmente próximo a 46,90 T (campo de saturação) a magnetização se estabelece em $9\mu_B$ (magnetização de saturação).

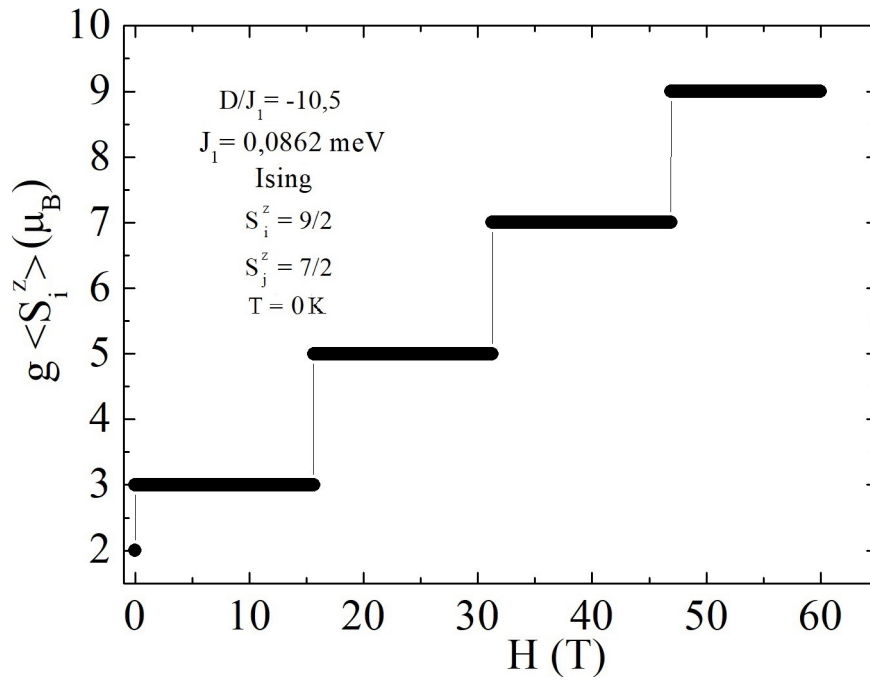


Figura 5.63: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1 = -10,5$ considerando o modelo de Ising. O campo de saturação $h_s \approx 46,90$ T

No que segue, análises similares às mostradas nas figuras 5.62 e 5.63 foram realizadas, mas agora considerando o hamiltoniano de Heisenberg para os mesmos valores de D/J_1 considerados anteriormente. Na figura 5.64 é verificado a existência de três platôs magnéticos. Para o sítio A (S_i), a magnetização espontânea à campo nulo é $5,167 \mu_B$ mantendo-se contante até $\approx 0,63$ T (h_{c1}), a partir deste valor a curva de magnetização apresenta uma descontinuidade e passa a assumir $7,035 \mu_B$ como valor de magnetização, esse platô se estende até $5,56$ T (h_s) onde novamente sofre uma descontinuidade e se estabelece em $9 \mu_B$ (magnetização total). Comportamento similar é observado no sítio B, os platôs magnéticos ocorrem praticamente nos mesmos valores de campos magnéticos e se estabelecem para as magnetizações: $M \approx 6,83 \mu_B$, $6,96 \mu_B$ e $7,0 \mu_B$.

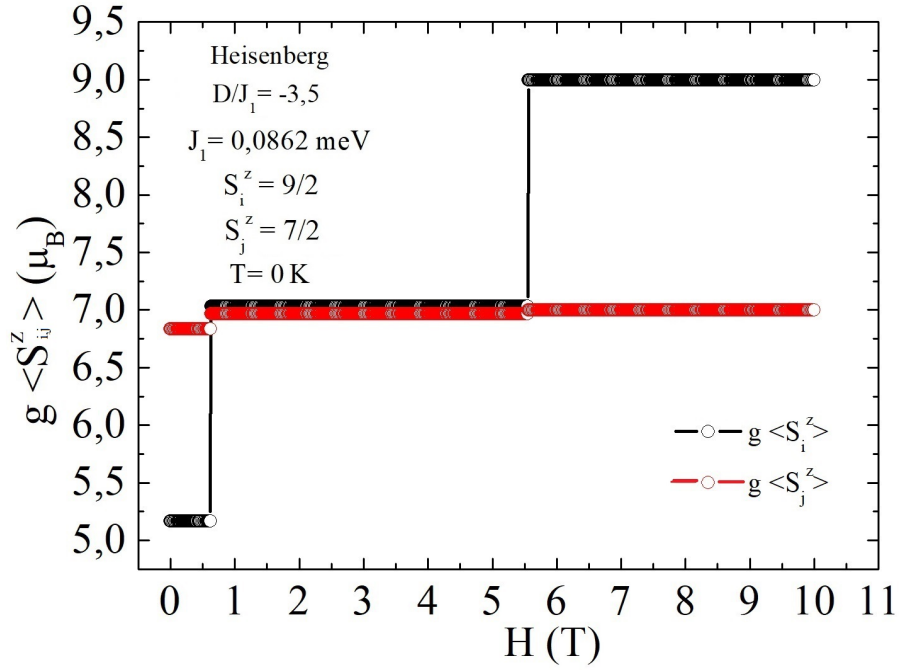


Figura 5.64: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1 = -3,5$ considerando o modelo de Heisenberg.

Para o caso $D/J_1 = -10,5$, considerando o modelo de Heisenberg, nossos resultados, figura 5.65, indicam que tanto a magnetização para o sítio A quanto para o sítio B encontra-se dispostas em cinco platôs magnéticos. Para o sítio A (S_i) a magnetização espontânea à campo nulo é igual a $1,64 \mu_B$, mantendo-se constante até $H \approx 1,97 \text{ T}$, após esse valor de campo a magnetização assume o valor de $3,07 \mu_B$ com campo magnético crítico próximo a $16,06 \text{ T}$, no qual mais uma vez sofre descontinuidade e assume $5,016 \mu_B$ como valor e $31,46 \text{ T}$ como campo crítico. A existência do quarto e quinto platô é caracterizada pelas magnetizações $7,00$ e $9,00 \mu_B$, com campo magnético de saturação próximo a 47 T . Para o sítio B (S_j) a magnetização assume os seguintes valores: $6,36 \mu_B$ ($h_{c1} \approx 1,97 \text{ T}$), $6,93 \mu_B$ ($h_{c2} \approx 16,06 \text{ T}$), $6,98 \mu_B$ ($h_{c3} \approx 31,46 \text{ T}$), $6,996 \mu_B$ ($h_s \approx 47 \text{ T}$) e $7 \mu_B$.

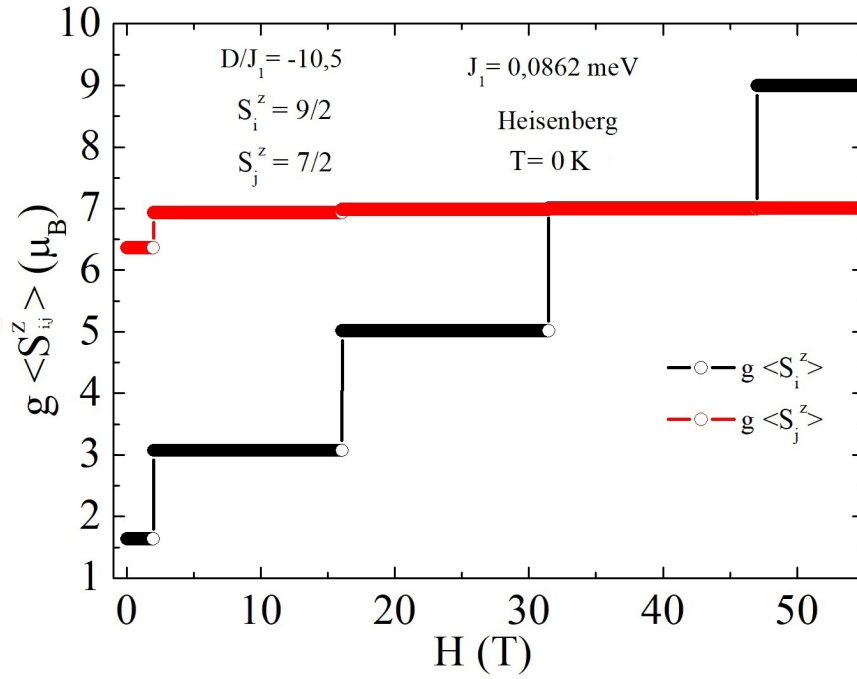


Figura 5.65: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $D/J_1 = -10,5$ considerando o modelo de Heisenberg.

No restante desta seção vamos considerar, com detalhe, o caso $-D/J_1 = 3,5$ usando o modelo de Heisenberg. Na figura 5.66 (a) são mostradas curvas de $g\langle S_j^z \rangle$ para campos entre 0 e 20 T. Como esperado, no caso Heisenberg, não se obtém o valor de saturação para $H = 0$ T, mas o resultado é bem próximo dele. Para a componente $g\langle S_i^z \rangle$, as curvas de magnetização ($H = 0$ -20 T) são mostradas na figura 5.66 (b), como a anisotropia age diretamente nesta componente, é esperado a presença de platôs magnéticos no estado fundamental, os mesmos ocorrem próximos a $5 \mu_B$, $7 \mu_B$ e $9 \mu_B$ (vide figura 5.64).

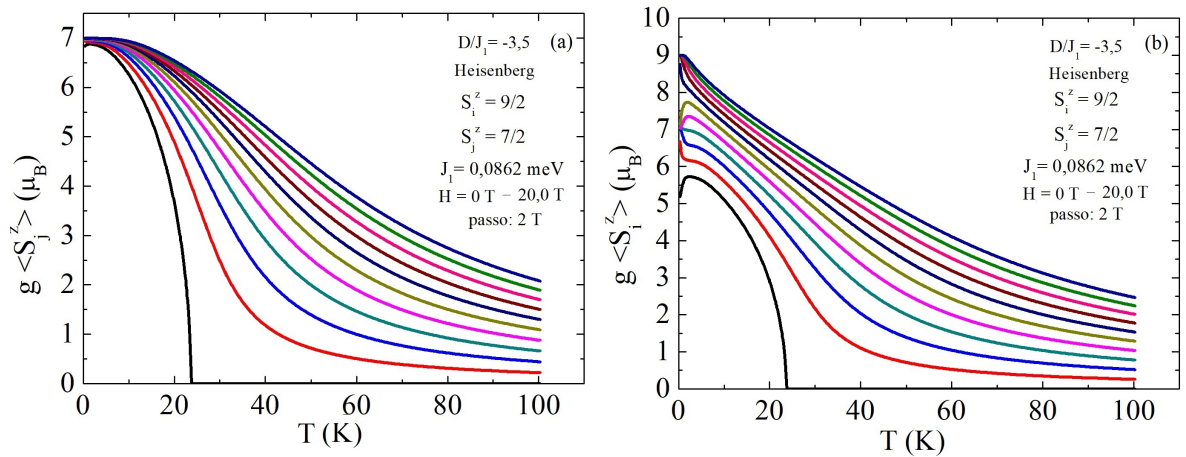


Figura 5.66: Curvas de magnetização $g\langle S_j^z \rangle$ (a) e $g\langle S_i^z \rangle$ (b) para sistema de spin misto 9/2-7/2 com $H: 0$ -20 T e $D = -3,5J_1$ (caso Heisenberg).

Das curvas de magnetização mostrada na figura 5.66 obtemos a magnetização do sistema ($g\langle S^z \rangle = g(\langle S_i^z \rangle + \langle S_j^z \rangle)/2$). Para aumentar a precisão na obtenção da curva magnetocalórica, por intermédio da relação de Maxwell, determinamos uma série de curvas isocampo para campos entre 0 e 10T. Através das curvas de $-\Delta S$ vs. T foi calculada a área magnetocalórica limitada pelas temperaturas de 0,3 e 4500,3 K resultando em aproximadamente 410 J/mol, como indicado na figura 5.67 .

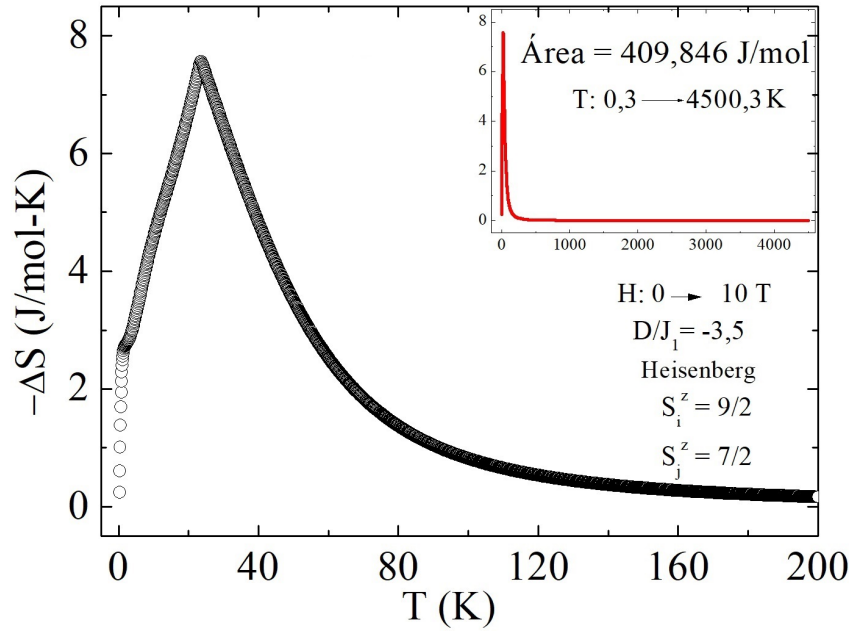


Figura 5.67: Curva de variação de entropia magnética para sistema de spin misto 9/2-7/2 com H:0-10 T e $D = -3,5J_1$ (caso Heisenberg).

Através das curvas de magnetização vs. campo magnético (figura 5.64) podemos determinar a área magnetocalórica total para a faixa completa de temperaturas, a partir de $T_0 = 0,0$ K. Para $g\langle S_i^z \rangle$ e $g\langle S_j^z \rangle$ temos, respectivamente os resultados:

$$A_i = (5,16674 \times 0,63 + 7,03507 \times (5,56 - 0,63) + 9 \times (10 - 5,56)) \times 5,585 = 435,055 J/mol,$$

$$A_j = (6,83326 \times 0,63 + 6,96493 \times (5,56 - 0,63) + 7 \times (10 - 5,56)) \times 5,585 = 389,393 J/mol,$$

de maneira que $A = (A_i + A_j)/2 = 412,224 J/mol$. Da mesma forma, a área magnetocalórica entre 0,3-4500,3 K, obtida através das curvas de magnetização, é calculada:

$$A_{0,3-4500,3K} = A_{T_{0,3K}} - A_{T_{4500,3K}} \approx 410,98 - 1,13 \approx 409,85 J/mol. \text{ Se verificarmos o valor obtido anteriormente, podemos constatar que o mesmo é bastante satisfatório.}$$

Finalmente, a modo de comparação com os resultados da aproximação de campo médio, mostramos, nas figuras 5.68 e 5.69, os resultados da determinação dos expoentes críticos β e δ , respectivamente. Os casos mostrados nas figuras 5.12 e 5.13, assim como na figura 5.50, apresentam correspondência com os expoentes críticos determinados nesta

seção. Com os valores, $\beta = 0,483$ e $\delta = 3,026$ pudemos prever o valor $n = 0,6456$ para o expoente que relaciona ΔS_{mag} e o campo na temperatura de transição. O expoente n é definido pelos expoentes β e δ , segundo a teoria de campo médio esse expoente resulta em $2/3$.

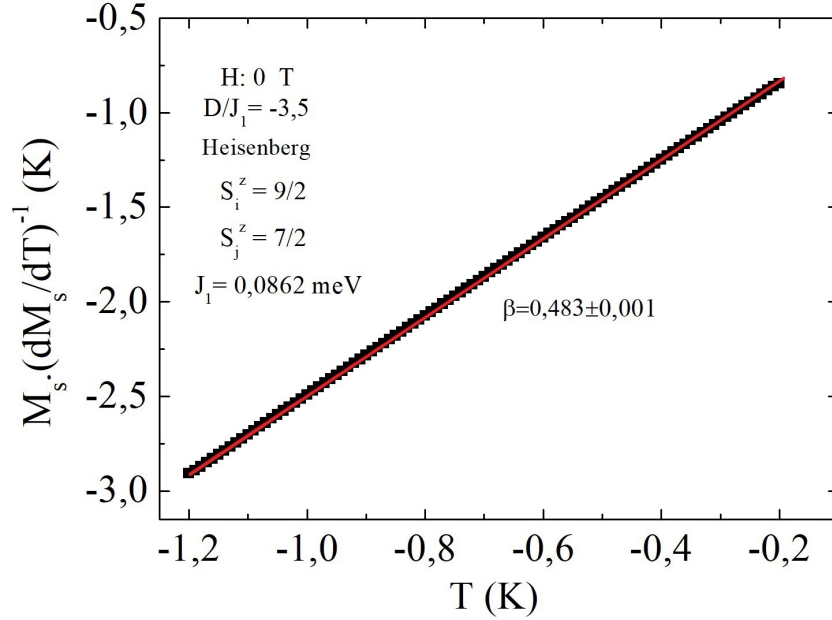


Figura 5.68: Curva padrão para a obtenção do expoente crítico β (Modelo de Heisenberg).

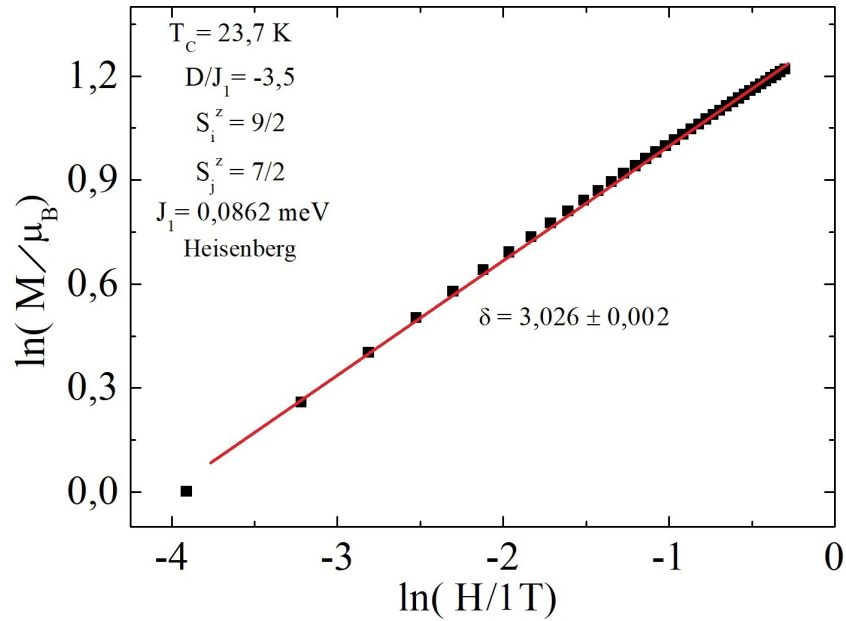


Figura 5.69: Curva padrão para a obtenção do expoente crítico δ (Modelo de Heisenberg).

Com base nos expoentes β e δ deduzidos para o caso de Heisenberg com interação de troca biquadrática e sem anisotropia uniaxial (equação (5.1)), obtemos em média $n=0,65$

($\beta=0,48$) para $J'_1 < 0$ e $n=0,58$ ($\beta=0,43$) para $J'_1 > 0$ (a partir dos valores da tabela 5.1). No caso de spin misto tratado aqui, sem troca biquadrática e considerando anisotropia uniaxial (equação (5.14)), $n=0,64$ ($\beta=0,48$). Estes resultados, dentro das limitações dos cálculos numéricos principalmente em presença do termo biquadrático, sugerem um comportamento crítico semelhante para a magnetização em ambos os casos (exceto $J'_1 > 0$). A mesma situação acontece para a lei de potência que reflete o comportamento na criticidade entre o valor pico da variação de entropia e a intensidade do campo aplicado. A relevância desta lei de potência é a sua participação no estabelecimento das áreas magnetocalóricas, o que foi um ponto bastante explorado nesta tese.

6 Conclusões e perspectivas

- Nesse trabalho estudamos o modelo de aproximação de pares (modelo de Oguchi) realizando uma implementação computacional para aplica-lo no estudo de diferentes hamiltonianos.
- Consideramos os hamiltonianos de Ising e Heisenberg com termos de anisotropia e interações com os primeiros e segundos vizinhos, nos casos de spin único e spin misto.
- A metodologia desenvolvida foi utilizada para realizar cálculos em sistemas magnéticos bem conhecidos: intermetálicos RAl_2 e manganitas $LaMnO_3$.
- Através de cálculos autoconsistentes da magnetização comprovamos a validade da regra das áreas para todos os sistemas magnéticos considerados.
- Para a interpretação dos resultados foi conveniente, em alguns casos, incluir resultados de energia interna, calor específico e resistividade elétrica.
- Realizamos cálculos no zero absoluto para a obtenção de transições quânticas com a variação dos parâmetros do sistema. Em particular mostramos que os valores espontâneos de magnetização determinam as áreas magnetocalóricas em toda a faixa de temperaturas.
- Obtivemos estruturas de platôs no modelo de Ising em função do campo magnético e da constante de anisotropia uniaxial para o caso de spin misto. Também foi mostrada tal estrutura para o caso $S_i = S_j = 1$ em função do campo magnético e da constante de troca biquadrática.
- Determinamos, como exemplo, os estados quânticos associados ao dubleto fundamental, no tratamento de spin misto $9/2-7/2$, do caso $D/J_1 = -3,5$ no modelo de Ising.

- Determinamos a influência das correlações sobre as curvas de entropia e resistividade elétrica no composto $TbAl_2$ mostrando que os principais efeitos acontecem próximos da transição magnética.
- Testamos a sutil contribuição das correlações, na aproximação de pares, através da determinação dos principais expoentes críticos.
- As características apresentadas pelas curvas de variação de entropia são interpretadas, em alguns casos, com base no comportamento das grandezas associadas, calor específico, energia interna e magnetização.
- Determinamos as grandezas de interesse do modelo de aproximação de pares: as correlações longitudinal e transversal. Estas médias fornecem uma leitura direta da contribuição das correlações para a energia interna do sistema e então determinam as regiões de maior influência.

6.1 Continuidade da pesquisa

- Nesta tese mostramos os resultados de sistemas selecionados: $S_i = S_j = 1$ (primeiros vizinhos); $S_i = S_j = S_k = 1$ (primeiros e segundos vizinhos); $S_i = 9/2$, $S_j = 7/2$ (spin misto). Outros valores de spin mostraram resultados semelhantes e podem ser a base para modelar sistemas reais.
- A metodologia desenvolvida pode ser empregada diretamente para o cálculo de sistemas de spin misto, como $(R_1, R_2)Al_2$ e $(La, Ca)MnO_3$, por exemplo.
- O hamiltoniano de pares pode ser condicionado para outros estudos. Por exemplo, a inclusão da componente-z da interação Dzyaloshinsky-Moriya: $K(S_i^x S_j^y - S_i^y S_j^x)$ permite estudar, de forma simplificada, o emaranhamento em modelos de spin-misto.
- O estudo de sistemas ferroelétricos, através do comportamento da constante dielétrica, é potencializado com o cálculo das correlações entre vizinhos próximos.
- Do total de vizinhos de diferentes espécies (primeiros, segundos, terceiros, etc.), apenas um par representante de cada espécie é tratado exatamente no modelo de aproximação de pares. Quanto mais pares são considerados maior é a dimensão das matrizes. Técnicas de diagonalização de grandes matrizes podem ser adotadas para melhorar as previsões do modelo.

Referências

- 1 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Ferromagnetism. *Introduction to Magnetic Materials, Second Edition*, p. 115–149, 2008.
- 2 PARKINSON, J. B.; FARNELL, D. J. J. Quantum magnetism. In: *An Introduction to Quantum Spin Systems*. Springer, 2010. p. 135–152.
- 3 BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. *Physics of magnetism and magnetic materials*. Springer, 2003. v. 92.
- 4 GUIMARÃES, A. P. Magnetismo e ressonância magnética em sólidos. *Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo*, 1996.
- 5 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- 6 SMITH, A. Who discovered the magnetocaloric effect. *Eur. Phys. J. H*, v. 38, n. 4, p. 507–17, 2013.
- 7 SANDEMAN, K. G. Magnetocaloric materials: The search for new systems. *Scripta Materialia*, v. 67, n. 6, p. 566–571, 2012.
- 8 MAÑOSA, L.; PLANES, A.; ACET, M. Advanced materials for solid-state refrigeration. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 16, p. 4925–4936, 2013.
- 9 STANLEY, H. E. *Phase transitions and critical phenomena*. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- 10 BATTERMAN, R. *The oxford handbook of philosophy of physics*. Oxford University Press, 2013.
- 11 SALINAS, S. R. A. *Introdução a física estatística*. Edusp, vol. 09, 1997.
- 12 EHRENFEST, P. On adiabatic changes of a system in connection with the quantum theory. *Proceedings of the Amsterdam Academy*, v. 19, p. 576–597, 1916.
- 13 FISHER, M. E.; LANGER, J. S. Resistive anomalies at magnetic critical points. *Physical Review Letters*, New York, v. 20, n. 13, p. 665, 1968.
- 14 OESTERREICHER, H.; PARKER, F. T. Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K. *Journal of applied physics*, v. 55, n. 12, p. 4334–4338, 1984.
- 15 REICHL, L. E. *A modern course in statistical physics*. John Wiley & Sons, 2nd Edition, 1999.
- 16 XAVIER, M. O. S.; SILVA, J. A.; PLAZA, E. J. R.; CAMPOY, J. C. P. Study of the magnetic equation of state as precursor of the area under the isothermal magnetocaloric potential. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 730, p. 7–11, 2018.

- 17 GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. *Annual Review of Materials Science*, v. 30, n. 1, p. 387–429, 2000.
- 18 SHEN, T. D.; SCHWARZ, R. B.; COULTER, J. Y.; THOMPSON, J. D. Magneto-caloric effect in bulk amorphous $Pd_{40} Ni_{22.5} Fe_{17.5} P_{20}$ alloy. *Journal of applied physics*, v. 91, n. 8, p. 5240–5245, 2002.
- 19 SELWOOD, P. W. Magnetism and the chemical bond. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 86, n. 6, p. 1273, 1964.
- 20 JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, n. 3, p. 337–349, 1950.
- 21 DAS, S.; DHAK, D.; REIS, M. S.; AMARAL, V. S.; DEY, T. K. Room temperature giant magnetoelectricity in $La_{0.7} Ba_{0.15} Sr_{0.15} MnO_3$ compound. *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, n. 2, p. 468–471, 2010.
- 22 VAN SANTEN, J. H.; JONKER, G. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, n. 7-8, p. 599–600, 1950.
- 23 OLIVEIRA, I. S.; DE JESUS, V. L. B. *Introdução à física do estado sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.
- 24 ALLAN, G.; BETTS, D. D. Spin one exchange interaction model of ferromagnetism. *Proceedings of the Physical Society*, v. 91, n. 2, p. 341, 1967.
- 25 IWASHITA, T.; URYŪ, N. Ising ferromagnet with biquadratic exchange interaction and uniaxial anisotropy. *physica status solidi (b)*, v. 137, n. 1, p. 65–72, 1986.
- 26 WEISS, P. R. The application of the bethe-peierls method to ferromagnetism. *Physical Review*, New York, v. 74, n. 10, p. 1493, 1948.
- 27 STEIN-BARANA, A.; YOSHIDA, M.; LÍBERO, V. L. A aproximação de campo médio de bethe-peierls. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, p. 385–393, 2004.
- 28 SKOMSKI, R. *Simple models of magnetism*. Oxford University Press, 2008.
- 29 SANTOS FILHO, A. *Propriedades magnéticas do modelo de Heisenberg nas aproximações de campo médio e efetivo*. Tese (Doutorado em Física)- Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2016.
- 30 REIS, M.; DOS SANTOS, A. M. *Magnetismo molecular*. Editora Livraria da Física, 2011.
- 31 ISING, E. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 31, n. 1, p. 253–258, 1925.
- 32 ONSAGER, L. Crystal statistics I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Physical Review*, New York, v. 65, n. 3-4, p. 117, 1944.
- 33 KAUFMAN, B. Crystal statistics II. Partition function evaluated by spinor analysis. *Physical Review*, New York, v. 76, n. 8, p. 1232, 1949.

- 34 HUANG, K. Statistical mechanics, 2nd edition. *John Wiley & Sons, New York*, 1987.
- 35 YEOMANS, J. M. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.
- 36 METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- 37 OGUCHI, T. A theory of antiferromagnetism, ii. *Progress of Theoretical Physics*, Kyoto, v. 13, n. 2, p. 148–159, 1955.
- 38 HARTMANN, O.; KARLSSON, E.; WAPPLING, R.; CHAPPERT, J.; YAOUANC, A.; ASCH, L.; KALVIUS, G. M. A μ SR study of paramagnetic fluctuations in rare-earth-aluminium intermetallics. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 16, n. 10, p. 1593, 1986.
- 39 BRUSH, S. G. History of the lenz-ising model. *Reviews of modern physics*, v. 39, n. 4, p. 883, 1967.
- 40 JOYCE, G. S. Classical heisenberg model. *Physical Review*, New York, v. 155, n. 2, p. 478, 1967.
- 41 RITCHIE, D. S.; FISHER, M. E. Theory of critical-point scattering and correlations. II. Heisenberg models. *Physical Review B*, v. 5, n. 7, p. 2668, 1972.
- 42 JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. *Rare earth magnetism*. Clarendon Oxford, 1991.
- 43 DE GENNES, P. G.; FRIEDEL, J. Anomalies de résistivité dans certains métaux magnétiques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 4, n. 1-2, p. 71–77, 1958.
- 44 CHEN, C. W. Spin dependence of the electrical resistivities of gadolinium alloys. *Solid State Communications*, Oxford, v. 3, n. 9, p. 231–233, 1965.
- 45 ELLIOTT, R. J.; WEDGWOOD, F. A. Theory of the resistance of the rare earth metals. *Proceedings of the Physical Society*, v. 81, n. 5, p. 846, 1963.
- 46 FISHER, M. E.; LANGER, J. S. Resistive anomalies at magnetic critical points. *Physical Review Letters*, New York, v. 20, n. 13, p. 665, 1968.
- 47 KIM, D. J. Electrical resistance in ferro-magnetic metals and dilute alloys near the Curie temperature. *Progress of theoretical physics*, v. 31, n. 5, p. 921–923, 1964.
- 48 RAVISHANKAR, K.; SABLİK, M. J.; LEVY, P. M.; UFFER, L. F. Contributions to the electrical resistivity from higher-degree s-f scattering. *AIP Conference Proceedings*, v. 18, n. 1, p. 923–927, 1974.
- 49 SABLİK, M. J.; PUREUR, P.; CREUZET, G.; FERT, A.; LEVY, P. M. Quadrupole scattering in $PrAl_2$. *Physical Review B*, v. 28, n. 7, p. 3890, 1983.
- 50 CAMPOY, J. C. P.; PLAZA, E. J. R.; COELHO, A. A.; GAMA, S. Magnetoresistivity as a probe to the field-induced change of magnetic entropy in RAl_2 compounds (R= Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er). *Physical Review B*, v. 74, n. 13, p. 134410, 2006.

- 51 LI, Y. Y. Application of the Bethe-Weiss method to the theory of antiferromagnetism. *Physical Review*, New York, v. 84, n. 4, p. 721, 1951.
- 52 KUBO, R. The spin-wave theory of antiferromagnetics. *Physical Review*, New York, v. 87, n. 4, p. 568, 1952.
- 53 HARRIS, E. A.; OWEN, J. Biquadratic exchange between Mn^{2+} ions in MgO. *Physical Review Letters*, New York, v. 11, n. 1, p. 9, 1963.
- 54 RODBELL, D. S.; OWEN, J. Sublattice magnetization and lattice distortions in *MnO* and *NiO*. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 35, n. 3, p. 1002–1003, 1964.
- 55 BIRGENEAU, R. J.; HUTCHINGS, M. T.; BAKER, J. M.; RILEY, J. D. High-degree electrostatic and exchange interactions in rare-earth compounds. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 40, n. 3, p. 1070–1079, 1969.
- 56 IWASHITA, T.; URAGAMI, K.; NAGAKI, A.; KINOSHITA, T.; IDOGAKI, T. Low temperature magnetic properties and spin structures of ising spin system with two-spin and four-spin interactions. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 150, n. 4, p. 042076, 2009.
- 57 MERT, G. The thermodynamic properties of a spin-1/2 Heisenberg ferromagnetic system using Oguchi's method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 394, p. 126–129, 2015.
- 58 MERT, G. The magnetic and thermodynamic properties of a spin-2 Heisenberg ferromagnetic system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 374, p. 258–263, 2015.
- 59 MERT, M.; KILIÇ, A.; MERT, G. Pair approximation method for spin-1 Heisenberg system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 402, p. 101–104, 2016.
- 60 KONSTANTINIDIS, N. P. Influence of the biquadratic exchange interaction in the classical ground state magnetic response of the antiferromagnetic icosahedron. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 28, n. 45, p. 456003, 2016.
- 61 AKSAMIT, J. Exact ferromagnetic ground state of a spin-1 system with the three-atom interaction. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 13, n. 30, p. L871, 1980.
- 62 MERT, M.; KILIÇ, A.; MERT, G. Spin-1 Heisenberg ferromagnet using pair approximation method. *AIP Conference Proceedings*, v. 1738, n. 1, p. 460002, 2016.
- 63 ÖZKAN, A. A simulation of the mixed spin 3–spin 3/2 ferrimagnetic ising model. *Phase Transitions*, v. 89, n. 1, p. 94–105, 2016.
- 64 BLUME, M. Theory of the first-order magnetic phase change in UO_2 . *Physical Review*, New York, v. 141, n. 2, p. 517, 1966.
- 65 CAPEL, H. W. On the possibility of first-order transitions in ising systems of triplet ions with zero-field splitting III. *Physica*, v. 37, n. 3, p. 423–441, 1967.

- 66 COSTA, M. L. M.; PLASCAK, J. A. Monte carlo study of the spin-1 Baxter-Wu model. *Brazilian journal of physics*, v. 34, n. 2A, p. 419–421, 2004.
- 67 DIAS, D. A.; XAVIER, J. C.; PLASCAK, J. A. Critical behavior of the spin-1 and spin-3/2 Baxter-Wu model in a crystal field. *Physical Review E*, v. 95, n. 1, p. 012103, 2017.
- 68 SZAŁOWSKI, K.; BALCERZAK, T. Normal and inverse magnetocaloric effect in magnetic multilayers with antiferromagnetic interlayer coupling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 26, n. 38, p. 386003, 2014.
- 69 WEI, Q.; HUAI-YU, W.; GUI-LU, L. Effect of transverse correlation function on the thermodynamic quantities of ferromagnetic systems. *Communications in Theoretical Physics*, v. 59, n. 4, p. 494, 2013.
- 70 ÁLVAREZ, P.; GORRIA, P.; BLANCO, J. A. Influence of magnetic fluctuations in the magnetocaloric effect on rare-earth intermetallic compounds. *Physical Review B*, v. 84, n. 2, p. 024412, 2011.
- 71 BAK, P. Magnetic excitations in rare earth (RAl_2) compounds. *AIP Conference Proceedings*, v. 24, n. 1, p. 152–158, 1975.
- 72 XU, P.; DU, A. Magnetization and isothermal magnetic entropy change of a mixed spin-1 and spin-2 Heisenberg superlattice. *Physica B: Condensed Matter*, v. 521, p. 134–140, 2017.
- 73 PLAZA, E. J. R.; CAMPOY, J. C. P. Exchange constant variation effects in magnetocaloric and barocaloric isothermal potentials. *Physical Review B*, v. 75, n. 17, p. 174419, 2007.
- 74 SZUKIEL, A. E.; PEISERT, J. Spin correlations effect on the electrical resistivity in rare earth intermetallics. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, v. 114, n. 1, p. 229–234, 2008.
- 75 AYDINER, E.; AKYÜZ, C. Magnetic and thermal behaviour of one-dimensional antiferromagnetic spin-1 ising chain at low temperatures. *Chinese Physics Letters*, v. 22, n. 9, p. 2382, 2005.
- 76 SHARPLES, J. W.; COLLISON, D.; MCINNES, E. J. L.; SCHNACK, J.; PALACIOS, E.; EVANGELISTI, M. Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements. *Nature communications*, v. 5, 2014.
- 77 VOPSON, M. M. Theory of giant-caloric effects in multiferroic materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 34, p. 345304, 2013.
- 78 DING, L.; COLIN, C. V.; DARIE, C.; ROBERT, J.; GAY, F.; BORDET, P. One-dimensional short-range magnetic correlations in the magnetoelectric pyroxene $CaMnGe_2O_6$. *Physical Review B*, v. 93, n. 6, p. 064423, 2016.
- 79 KATSUFUJI, T.; TAKAGI, H. Coupling between magnetism and dielectric properties in quantum paraelectric $EuTiO_3$. *Physical Review B*, v. 64, n. 5, p. 054415, 2001.

- 80 IWASHITA, T.; URYÛ, N. The Curie temperature of the ising ferromagnet with higher-order exchange interaction. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 17, n. 5, p. 855, 1984.
- 81 IWASHITA, T.; URYÛ, N. Effects of the biquadratic exchange interaction in linear chain antiferromagnet. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 40, n. 5, p. 1288–1294, 1976.
- 82 IWASHITA, T.; URYÛ, N. Effects of biquadratic exchange in ferromagnets. *Physical Review B*, v. 14, n. 7, p. 3090, 1976.
- 83 IWASHITA, T.; OITMAA, J. Anisotropic Heisenberg spin system with biquadratic exchange interaction. *Physica B: Condensed Matter*, v. 239, n. 1-2, p. 151–156, 1997.
- 84 IWASHITA, T.; SATOU, R. Anisotropic Heisenberg ferromagnet with biquadratic exchange interaction. *physica status solidi (b)*, v. 213, n. 2, p. 471–479, 1999.
- 85 DE ALCANTARA BONFIM, O. F.; OBCEMEA, C. H. Reentrant behaviour in ising models with biquadratic exchange interaction. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, n. 4, p. 469–471, 1986.
- 86 IWASHITA, T.; URYÛ, N. Ising ferromagnet with biquadratic exchange interaction of negative sign. *physica status solidi (b)*, v. 152, n. 1, p. 289–301, 1989.
- 87 IWASHITA, T.; URYÛ, N. Ising ferromagnet with three-site four-spin interaction. *physica status solidi (b)*, v. 161, n. 1, p. 367–378, 1990.
- 88 SMITH, A.; NIELSEN, K. K.; BAHL, C. R. H. Scaling and universality in magnetocaloric materials. *Physical Review B*, v. 90, n. 10, p. 104422, 2014.
- 89 DA SILVA, J. A.; PLAZA, E. J. R.; CAMPOY, J. C. P. Effects of the temperature dependence of the bulk modulus on magnetic exchange-entropy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 632, p. 122–125, 2015.
- 90 MERT, G. The magnetic and thermodynamic properties of a spin-2 Heisenberg ferromagnetic system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 374, p. 258–263, 2015.
- 91 MIHALIK, M. et al. Magnetic properties of $NdMn_{1-x}Fe_xO_{3+d}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 345, p. 125–133, 2013.
- 92 KATO, S.; KITAZAWA, H.; IMAI, M.; KIDO, G. Specific heat study of induced-moment ferromagnet *PrPtAl* single crystal. *Physica B: Condensed Matter*, v. 378, p. 1105–1106, 2006.
- 93 JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I- Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 161, n. 905, p. 220–235, 1937.
- 94 GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.

- 95 MANABE, T.; FUJIMOTO, T.; YAMAGUCHI, I.; KONDO, W.; KOJIMA, I.; MIZUTA, S.; KUMAGAI, T. Effects of substrate materials and annealing temperature on crystal structure and epitaxy of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ films via dipping-pyrolysis process. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 323, n. 1-2, p. 99–104, 1998.
- 96 TOKURA, Y.; TOMIOKA, Y. Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 200, n. 1-3, p. 1–23, 1999.
- 97 YAKEL, H. L. On the structures of some compounds of the perovskite type. *Acta Crystallographica*, v. 8, n. 7, p. 394–398, 1955.
- 98 OLEŚ, A. M.; KHALIULLIN, G.; HORSCH, P.; FEINER, L. F. Fingerprints of spin-orbital physics in cubic mott insulators: Magnetic exchange interactions and optical spectral weights. *Physical Review B*, v. 72, n. 21, p. 214431, 2005.
- 99 KAHN, O. Molecular magnetism. *VCH Publishers, Inc.(USA)*, p. 393, 1993.
- 100 VERDAGUER, M.; GIROLAMI, G. S. *Magnetism: molecules to materials V*. Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2005.
- 101 GATTESCHI, D.; CANESCHI, A.; SESSOLI, R. Magnetic molecular materials. In: *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*. Springer, 1992. p. 147–160.
- 102 BOBÁK, A.; FECKOVÁ, Z.; ŽUKOVIČ, M. Magnetic properties of the mixed spin-3/2 and spin-1/2 anisotropic Heisenberg model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, n. 6, p. 813–818, 2011.
- 103 TIAN, G. S.; LIN, H. Q. Phase transition and ferrimagnetic long-range order in the mixed-spin Heisenberg model with single-ion anisotropy. *Physical Review B*, v. 70, n. 10, p. 104412, 2004.
- 104 BOBÁK, A.; POKORNÝ, V.; DELY, J. Critical properties of the mixed spin-1 and spin-1/2 anisotropic Heisenberg model in the Oguchi's approximation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 388, n. 11, p. 2157–2167, 2009.
- 105 ALBAYRAK, E. Mixed spin-2 and spin-1/2 anisotropic Heisenberg model in the Oguchi approximation. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, p. 1–7, 2017.
- 106 AYDINER, E. Magnetic properties of one-dimensional ferrimagnetic mixed (1, 3/2) spin chain with single-ion anisotropy. *Chinese Physics Letters*, v. 21, n. 11, p. 2289, 2004.
- 107 CHEN, X. Y.; JIANG, Q.; SHEN, W. Z.; ZHONG, C. G. The properties of one-dimensional spin- s ($s \geq 1$) antiferromagnetic ising chain with single-ion anisotropy. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 262, n. 2, p. 258–263, 2003.
- 108 RAPHAEL CAVALCANTE, A. *Processos de magnetização e emaranhamento quântico no tubo triangular de spins-1/2 frustrados*. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) â Instituto de Física, Programa de Pós Graduação em Física da Matéria Condensada, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.
- 109 OSHIKAWA, M.; YAMANAKA, M.; AFFLECK, I. Magnetization plateaus in spin chains: Haldane gap for half-integer spins. *Physical review letters*, v. 78, n. 10, p. 1984, 1997.